

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-194788

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl. C08L 1/08
C08L 1/08
G03C 1/76
G03C 5/29

(21)Application number : 04-190165

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1992

(72)Inventor : NISHIURA YOSUKE
MURAYAMA MASAHIKO
MORIGAKI MASAKAZU
SHINAGAWA YUKIO

(30)Priority

Priority number : 03252704

Priority date : 27.06.1991

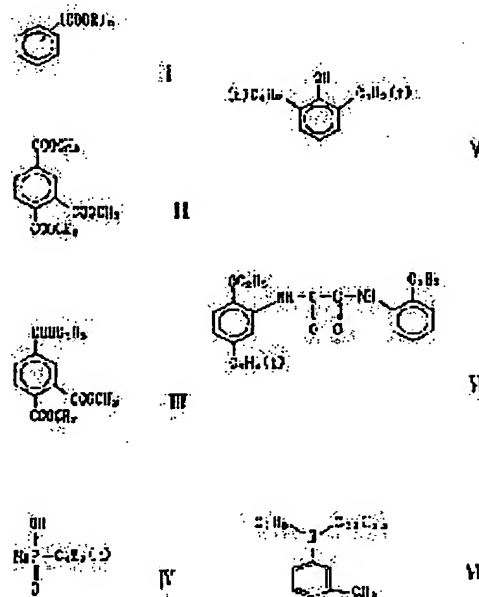
Priority country : JP

(54) CELLULOSE ESTER FILM, PHOTSENSITIVE SILVER HALIDE MATERIAL AND TREATMENT METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the title film excellent in strengths, flame retardance, resistance to bleeding, and storage stability by incorporating a specific plasticizer and a specific degradation preventive into a cellulose ester film contg. triphenyl phosphate as a plasticizer.

CONSTITUTION: A cellulose ester film contg. triphenyl phosphate as a plasticizer, another plasticizer of formula I (e.g. a compd. of formula II or III), and at least one degradation preventive selected from the group consisting of a peroxide-decomposing agent (e.g. a compd. of formula IV), a free radical chain transfer inhibitor (e.g. a compd. of formula V), a metal deactivator (e.g. a compd. of formula VI), and an acid acceptor (e.g. a compd. of formula VII) is provided. The plasticizer of formula I prevents bleeding, and the degradation preventive improves the storage stability of the film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194788

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/08	L A F	7415-4 J		
	L A G	7415-4 J		
G 0 3 C 1/76				
5/29				

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 77 頁)

(21)出願番号 特願平4-190165

(22)出願日 平成4年(1992)6月25日

(31)優先権主張番号 特願平3-252704

(32)優先日 平3(1991)6月27日

(33)優先権主張国

日本(J P)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 西浦 陽介

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 村山 雅彦

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 森垣 政和

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースエステルフイルム、ハロゲン化銀感光材料及び処理方法

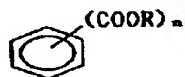
(57)【要約】

【目的】セルロースエステルフイルムの耐折強度、ブリードアウト、保存性を改良する。

【構成】トリフェニルホスフェート、下記一般式(1)の化合物及び(A)～(D)のうち少なくとも1種の劣化防止剤を含むセルロースエステルフイルムである。

一般式(1)

【化1】



式中、Rは炭素数4以下のアルキル基又はアルケニル基を表わし、nは3又は4を表わす。

(A) 過酸化分解剤

(B) ラジカル連鎖禁止剤

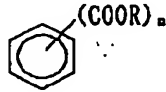
(C) 金属不活性化剤

(D) 酸捕獲剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリフェニルホスフェートを可塑剤として用いるセルロースエステルフィルムにおいて、下記一般式(1) で表わされる可塑剤を含有し、かつ下記 (A) ～ (D) のうち少なくとも一種の劣化防止剤を含有することを特徴とするセルロースエステルフィルム。一般式(1)

【化1】



式中、Rは炭素数4以下のアルキル基又はアルケニル基を表わし、nは3又は4を表わす。

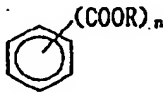
- (A) 過酸化分解剤
- (B) ラジカル連鎖禁止剤
- (C) 金属不活性化剤
- (D) 酸捕獲剤

【請求項2】 一般式【1】において、Rがメチル基又はエチル基であり、nが3である請求項1記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項3】 トリフェニルホスフェートと、下記一般式(1) で表わされる可塑剤を含有するセルロースエステルフィルムを支持体とするハロゲン化銀写真感光材料において、下びき層、バック層のいずれか又は両方に下記 (A) ～ (D) のうちの少なくとも一種の劣化防止剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀感光材料。

一般式(1)

【化2】



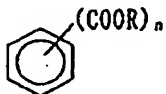
式中、Rは炭素数4以下のアルキル基又はアルケニル基を表わし、nは3又は4を表わす。

- (A) 過酸化分解剤
- (B) ラジカル連鎖禁止剤
- (C) 金属不活性化剤
- (D) 酸捕獲剤

【請求項4】 トリフェニルホスフェートと下記一般式(1) で表わされる可塑剤を含有するセルロースエステルフィルムを支持体とするハロゲン化銀写真感光材料を現像処理するとき、現像処理工程が終了するまでの少なくとも一浴中に、下記 (A) ～ (D) のうち少なくとも一種の劣化防止剤を含有させて処理することを特徴とする処理方法。

一般式(1)

【化3】



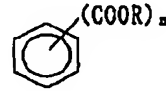
式中、Rは炭素数4以下のアルキル基又はアルケニル基を表わし、nは3又は4を表わす。

- (A) 過酸化分解剤
- (B) ラジカル連鎖禁止剤
- (C) 金属不活性化剤
- (D) 酸捕獲剤

【請求項5】 トリフェニルホスフェートと下記一般式(1) で表わされる可塑剤を含有するセルロースエステルフィルムを支持体とするハロゲン化銀感光材料の現像処理工程が終了した後、更に下記 (A) ～ (D) のうち少なくとも一種の劣化防止剤を含有する処理浴を設けて、該感光材料を処理浴に浸漬することを特徴とする処理方法。

一般式(1)

【化4】



20 式中Rは炭素数4以下のアルキル基又はアルケニル基を表わし、nは3又は4を表わす。

- (A) 過酸化分解剤
- (B) ラジカル連鎖禁止剤
- (C) 金属不活性化剤
- (D) 酸捕獲剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セルロースエステルフィルムに関し、特に保存性の改良されたハロゲン化銀感光材料用支持体として好適なセルロースエステルフィルム及びその劣化防止法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、写真感光材料に用いられるセルロースエステル支持体としてはセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネートなどが挙げられる。このうち、寸度安定性、透明性、光沢が優れていることからセルローストリアセテートが多用されている。一般にセルロースアセテートフィルムは引裂強度、耐折強度、衝撃強度が弱く、とくに低湿度の状態下では非常に硬く脆くなり、かつ裂けやすくなる。

【0003】これらの性質を改良するために、低分子量の可塑剤を添加することは古くからよく知られている。代表的な可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリアセチンなどである。とくにトリアセチルセルロース用としてはトリフェニルホス

フェートが主である。しかしながら、プリンターの高速化に伴い、支持体に要求される強度が年々高まり、まだ強度は不十分と言える。

【0004】強度物性、難燃性等の点で優れるトリフェニルホスフェートの添加量を増すことにより、更なる強度物性の改良及び寸度変化を小さくすることは達成できるが揮発性、移行性の点で劣るため、写真感光材料の使用又は保存中にフィルム表面に可塑剤が析出する、いわゆるブリードアウトの問題点があった。

【0005】又、高温高湿条件下で密閉保存された際にセルロースアセテートの酢化度、分子量が低下し、フィルム物性が著しく低下するいわゆる湿熱劣化に対して、トリフェニルホスフェートの増量は、劣化を促進するという問題点もある。

【0006】一般に脂肪酸セルロースエステル、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなどは通常触媒として硫酸を使用して製造されるが、この硫酸はセルロースの水酸基と反応して硫酸エステルをつくる。この結合硫酸及び繊維組織内に残存する遊離の硫酸は煮沸安定化処理により可及的に脱離・除去されるが、極く微量の硫酸エステル及び遊離の硫酸が脂肪酸セルロースエステル中に残存して加水分解の触媒となるために長期保存による劣化、とりわけ熱安定性不良、即ち熱による着色又は分解、分子鎖の切断といった劣化の主原因となる。

【0007】これに対してはカリウム、ナトリウム、カルシウム、バリウム、アルミニウムなどの酢酸塩、炭酸塩、蔞酸塩などを添加することにより中和し安定化処理する方法（米国特許第3047561号、同3089871号、同2614941号等）が知られている。しかしながらこれらの弱酸の塩は脂肪酸セルロースエステルを工業的に製造する場合、往々にして過剰に添加されるので、硫酸エステル或いは遊離の硫酸と結合しないで繊維組織内に残り、仮に分解、分子鎖の切断といった劣化を防止し得ても反対に着色物質の生成に対して触媒として働くため、色相を著しく損うという欠点がある。

【0008】かくの如く、透明性、耐熱性の優れた脂肪酸セルロースエステルを得るためには、原料としては精製度の高いセルロースを使用して作ると共に、反応触媒たる硫酸が結合硫酸の形で繊維組織内に残存する量及び灰分含有量が少なく、且つ着色原因物質を除去した脂肪酸セルロースエステルを使うことが望ましく、又、脂肪酸セルロースエステルは通常可塑剤を含有しており、これらの可塑剤等の添加剤も熱安定性の高いものを使用することが望ましい。

【0009】しかしながら上記のように脂肪酸セルロースエステルの劣化防止を、その構成原料の純度・品質のみにより解決しようとする方向には技術的・経済的に限度がある。そこで一般には適当な劣化防止剤を組合せ配合することが行なわれており、脂肪酸セルロースエス

ルの劣化防止剤として従来エポキシ化合物、弱有機酸、飽和多価アルコールや、一般的な有機材料の酸化防止剤、例えば亜リン酸エステル化合物、ヒンダードフェノール、チオエーテル等のイオウ系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、金属不活性化剤等が知られている（米国特許第2,917,398号、同3,723,147号、同4,269,629号、同4,137,201号、同3,723,147号、特開昭63-128036号、同57-78431号、同55-13765号、特公昭61-45654号、特開昭59-12703号、同56-18940号、特開平1-339803号等）

【0010】弱酸塩による中和安定化処理の場合、脂肪酸セルロースエステルの灰分が0.01重量%以上と不純物の多い場合においても、加熱時の樹脂の着色防止効果はあらわれたが、脂肪酸セルロースエステルの分子鎖を切断する働きがあるため非常に重合度が低下し、物性が劣化した。また、脂肪酸セルロースエステルに、弱有機酸、エポキシ化合物と亜リン酸エステル化合物を添加した場合、弱有機酸と亜リン酸エステル化合物を添加した場合に比べ物性劣化性はかなり改善されるが、未だ充分満足のゆくものではなく、しかも加熱時の着色性は悪化した。またこれにさらに飽和多価アルコールを添加した場合も、脂肪酸セルロースエステルを支持体とするハロゲン化銀感光材料の標準的な保存容器である鉄製容器に入れた場合、湿熱処理によって劣化特性は悪化した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は強度、難燃性、ブリードアウトと同時に保存性にすぐれるセルロースエステルフィルム及びその劣化防止法を提供することである。

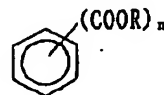
【0012】

【課題を解決するための手段】これらの課題は、トリフェニルホスフェートを可塑剤として用いるセルロースエステルフィルムにおいて、下記一般式(1)で表わされる可塑剤を含有し、かつ下記(A)～(D)のうち少なくとも一種の劣化防止剤を含有することを特徴とするセルロースエステルフィルムによって達成された。

一般式(1)

【0013】

【化5】

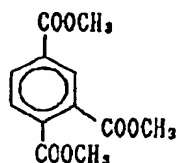


【0014】式中、Rは炭素数4以下のアルキル基又はアルケニル基を表わし、nは3又は4を表わす。

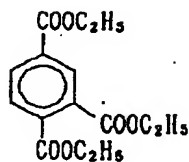
- (A) 過酸化分解剤
- (B) ラジカル連鎖禁止剤
- (C) 金属不活性化剤
- (D) 酸捕獲剤

また、トリフェニルホスフェートと前記一般式(1)で表わされる可塑剤を含有するセルロースエステルフィルムを支持体とするハロゲン化銀感光材料の場合は、前記劣化防止剤を下びき層及び／またはバック層に含有させるか、または前記劣化防止剤を含有する処理浴に浸漬させることによっても達成できた。本発明によってトリフェニルホスフェートを増量することが可能となり、力学強度を大巾に改良することができる。又、本発明の化合物

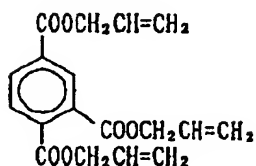
P-1)



P-3)



P-5)



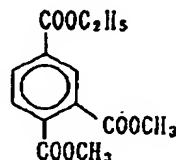
【0016】

自体も、セルロースエステルとの相溶性が良いためブリードアウトしにくい。Rについて更に詳細に記すと、メチル、エチル、プロピル、ブチル、プロペニルアシルが好ましく、又これらアルキル、アルケニルはハロゲン、メトキシ、ヒドロキシなどで置換されていてもよい。更に本発明の一般式〔I〕ではトリメリット酸のメチルエステル、エチルエステルが特に好ましい。以下に本発明で好ましく用いられる可塑剤の具体例を記すが、これに限定されるものではない。

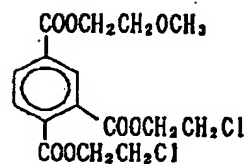
【0015】

【化6】

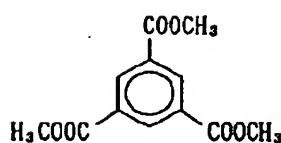
P-2)



P-4)

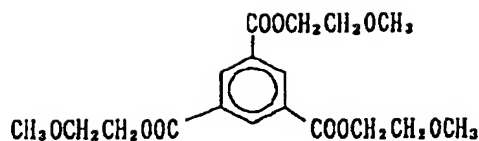


P-6)

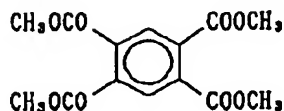


【化7】

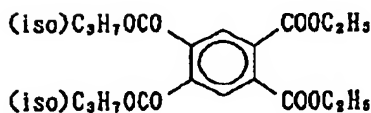
P-7)



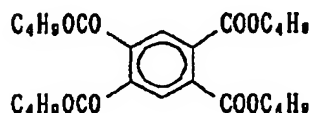
P-8)



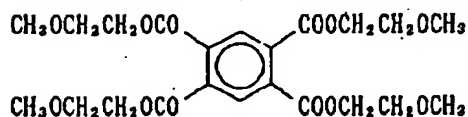
P-9)



P-10)



P-11)



【0017】本発明の可塑剤は、種々の合成法で得ることができる。例えば、無水カルボン酸又はカルボン酸（例えば（無水）トリメリット酸、トリメシン酸、（無水）ピロメリット酸など）をアルコール存在下で触媒（例えば硫酸、塩酸、テトラブトキシスズ、ピリジンなど）を用いてエステル化することで容易に合成できる。あるいは又、予め得られたエステル体を上記触媒下所望とするアルコールを共存させてエステル交換してもよい。上記の反応は一般に高温下で行なうことが好ましい。更に又、原料である多官能カルボン酸をオキシ塩化リンや塩化チオニルなどで酸クロライドとし、アルコー

ルを塩基触媒（例えばピリジン、トリエチルアミンなど）下でエステル化しても良い。これらの一般的な合成法は、特公昭36-22593号、同37-7227号、米国特許第3,058,942号などに記載されている。又、副次的ではあるが本発明における可塑剤は屈折率が小さく、カブリの原因となるライトパイピング特性の向上にも寄与する。更に可塑剤比率を上げることが可能となるため製膜過程における溶媒の乾燥効率が上昇し、工程的メリットもあることが判明した。

【0018】本発明に用いられるセルロースエステルとしては、セルロースアセテート、セルロースアセテート

ブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等があるが、とくに好ましくは重合度250~400、結合酢酸量54~62%のセルロースアセテートが好ましい。可塑剤としてはトリフェニルホスフェート、本発明の化合物以外に低分子量可塑剤又は高分子量可塑剤を併用することも使用条件によっては可能である。全可塑剤の添加量はセルロースエステルに対して5~30重量%が好ましく用いられる。トリフェニルホスフェートに対する本発明の化合物の添加量は3~50重量%が好ましく、5~30重量%が特に好ましい。

【0019】溶剤としては、メチレンクロライドのような低級脂肪族炭化水素塩化物、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノールのような低級脂肪族アルコール、その他シクロヘキサン、ジオキサンなどが用いられる。溶剤組成としては、メチレンクロライド70~100重量%、その他の溶剤30~0重量%が好ましく用いられる。該セルロースエステルの濃度は、10~50重量%が好ましく用いられる。該セルロースエステル溶液中には、必要に応じて、流延支持体から剥離促進剤や染料なども添加することが出来る。

【0020】本発明に於けるセルロースエステルフィルムの製造方法に特に制限はなく、当業界で一般に用いら

れている方法を好ましく用いることができる。セルロースエステルフィルムの製法に関しては、例えば、米国特許第2492978号、同第2739070号、同第2739069号、同第2492977号、同第2336310号、同第2367603号、同第2492978号、同第2607704号、英国特許第640731号、同第735892号、特公昭45-9074号、同49-4554号、同49-5614号、特開昭62-115035号等の記載を参考にすることができる。セルロースエステルフィルムの厚さとしては10~500 μ 、特に50~200 μ であることが好ましい。

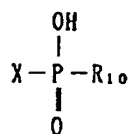
【0021】次に本発明で用いられる劣化防止剤について説明する。本発明において、(A)過酸化物分解剤とは、一般式(A-I)、(A-II)、(A-III)で表わされる化合物であり、(B)ラジカル連鎖禁止剤とは、一般式(B-I)、で表わされる化合物であり、(C)金属不活性化剤とは一般式(C-I)、(C-II)、(C-III)で表わされる化合物であり、(D)酸捕獲剤とは、一般式(D-I)、(D-II)、(D-III)、(D-IV)、(D-V)、(D-VI)、(D-VII)、(D-VIII)で表わされる化合物である。

【0022】

【化8】

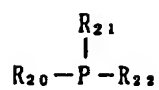
11

一般式 (A-I)

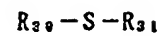


12

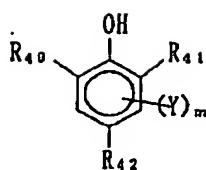
一般式 (A-II)



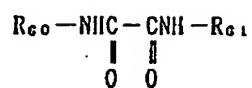
一般式 (A-III)



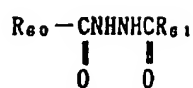
一般式 (B-I)



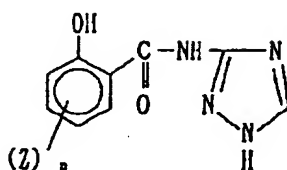
一般式 (C-I)



一般式 (C-II)



一般式 (C-III)

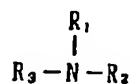


【0023】

40 【化9】

13

一般式 (D-I)

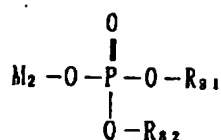


14

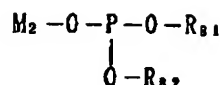
(D-II)



(D-III)



(D-IV)



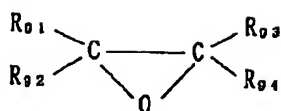
(D-V)



(D-VI)



(D-VII)



【0024】

【化10】

一般式 (D-VIII) (Ba) m-X

【0025】一般式 (A-I) ~ (D-VIII) において Xは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属を表わす。R₁₀ はアルキル基、アルケニル基およびアリール基を表わす。R₂₀、R₂₁ および R₂₂ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基およびアリールチオ基を表わす。R₃₀ および R₃₁ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基およびアリール基を表わす。R₄₀ はアルキル基を表わす。R

41、R₄₂ および Yは互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルケノキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基およびアシルオキシ基を表わす。mは0~2の整数を表わす。また、R₆₀ および R₆₁ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基およびヘテロ環基を表わす。ZはYで定義した基を表わし、nは0~4の整数を表わす。mが2の時、複数のYは互いに同一でも異なってもよく、同様にnが2

～4の時、複数のZは互いに同一でも異なってもよい。
R₂₀とR₂₁、R₃₀とR₃₁、R₁とR₂、R₉₁とR₉₂、R₉₃とR₉₄が互いに結合して5～7員環を形成してもよい。

【0026】また、R₁、R₂およびR₃は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基またはアミノ基を表わす。R₁、R₂およびR₃のうち少なくとも2個の基が互いに結合して、5～8員環を形成してもよい。またR₁とR₂が互いに共同して不飽和基となり、これとR₃が結合して5～8員環を形成してもよい。ただし、R₁、R₂およびR₃が同時に水素原子であることはない。

【0027】M₁はアルカリ金属または、アルカリ土類金属を表わしqはM₁がアルカリ金属の時1、M₁がアルカリ土類金属の場合2である。R₈₁、R₈₂は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、およびヘテロ環基を表わしている。M₂は、アルカリ金属を表わし、M₃はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表わす。uはM₃がアルカリ金属の時2、M₃がアルカリ土類金属の時1である。R₉₁、R₉₂、R₉₃、およびR₉₄は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、およびヘテロ環基を表わす。R₉₁、R₉₂、R₉₃、およびR₉₄のうち少なくとも2個の基が互いに結合して、5～8員環を形成してもよい。

【0028】一般式(A-I)～(D-VIII)で表わされる化合物をさらに詳細に説明する。Xは水素原子、アルカリ金属(例えばリチウム、ナトリウム、カリウム)、アルカリ土類金属(例えばカルシウム、バリウム、マグネシウム)を表わす。R₁₀、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₃₀、R₃₁、R₄₀、R₄₁、R₄₂、Y、R₈₁、R₈₂、R₉₁、R₉₂、R₉₃、R₉₄、R₆₀およびR₆₁で定義したアルキル基は直鎖、分岐状または環状のアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、t-ヘキシル、t-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル)を表わし、R₁₀、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₃₀、R₃₁、R₄₁、R₄₂、Y、R₈₁、R₈₂、R₉₁、R₉₂、R₉₃、R₉₄、R₆₀およびR₆₁で定義したアルケニル基は直鎖、分岐鎖または環状のアルケニル基(例えばビニル、アリル、2-ペンテニル、シクロヘキセニル、ヘキセニル、ドデセニル、オクタデセニル)を表わし、R₁₀、R₂₀、R₂₁、R₂₂、R₃₀、R₃₁、R₄₁、R₄₂、Y、R₈₁、R₈₂、R₉₁、R₉₂、R₉₃、R₉₄、R₆₀およびR₆₁のアリール基はベンゼン単環、縮合多環のアリール基(例えばフェニル、ナフチル、アントラニル)を表わし、R₄₁、R₄₂、Y、R₆₀、R₈₁、R₈₂、R₉₁、R₉₂、R₉₃、R₉₄、およびR₆₁で定義したヘテロ環基は環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子から選ばれる原子を少なくとも一つ含む5～7員環状の基(例えばフリ

ル、ピロリル、イミダゾリル、ピリジル、プリニル、クロマニル、ピロリジル、モルホリニル)を表わす。

【0029】R₁₀はアルキル基、アルケニル基およびアリール基を表わす。R₂₀、R₂₁およびR₂₂は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ、オクチルオキシ、ベンジルオキシ、シクロヘキシルオキシ、i-プロポキシ、テトラデシルオキシ、オクタデシルオキシ)、アルケノキシ基(例えばビニルオキシ、プロペニルオキシ、シクロヘキセニルオキシ、ドデセニルオキシ、オクタデセニルオキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、ナフトキシ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、i-プロピルチオ、シクロヘキシルチオ、ベンジルチオ、オクチルチオ、ドデシルチオ、ヘキサデシルチオ、オクタデシルチオ)、アルケニルチオ基(例えばビニルチオ、アリルチオ、シクロヘキセニルチオ、ヘキサデセニルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、ナフチルチオ)を表わす。R₃₀およびR₃₁は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基およびアリール基を表わす。R₄₀はアルキル基を表わす。R₄₁、R₄₂およびYは互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、R₂₀と同様のアルコキシ基、アルケノキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基(例えばイミダゾリジニルオキシ、モルホリニルオキシ、テトラヒドロピラン-3-イルオキシ、1,3,5-トリアジン-2-イルオキシ)、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアミノ基(例えばアミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、スルホンアミド、ウレイド、ウレタン)、カルバモイル基(例えばN-メチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えばN-エチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル)、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、ニトロ基、シアノ基、アシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、ナフトイル)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、ナフトイルオキシ)を表わす。mは0～2の整数を表わす。R₆₀およびR₆₁は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基およびヘテロ環基を表わす。ZはYで定義した基を表わし、nは0～4の整数を表わす。mが2の時、複数のYは互いに同一でも異

なってもよく、同様にnが2~4の時、複数のZは互いに同一でも異なってもよい。R₂₀とR₂₁、R₃₀とR₃₁が互いに結合して5~7員環を形成してもよい。

【0030】R₁、R₂およびR₃は同一でも異なってもよく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基またはアミノ基を表わす。R₁、R₂およびR₃のうちの少なくとも2個の基が互いに結合して5~8員環を形成してもよい。またR₁とR₂が互いに共同して不飽和基となり、これとR₃が結合して5~8員環を形成してもよい。ただし、R₁、R₂およびR₃が同時に水素原子であることはない。ここでいう脂肪族基とは直鎖、分岐または環状のアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、t-ヘキシル、t-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル）、アルケニル基（例えばビニル、アリル、2-ペンテニル、シクロヘキセニル、ヘキセニル、ドデセニル、オクタデセニル）、アルキニル基（例えばプロピニル、ヘキサデシニル）を表わし、これらの基は置換基で置換されていてもよい。ここでいう芳香族基とはベンゼン単環、縮合多環のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、アントラニル）を表わす。これらの環は置換基を有してもよい。ここでいうヘテロ環とは環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子から選ばれる原子を少なくとも一つ含む5~7員環状の基（例えばフリル、ピロリル、イミダゾリル、ピリジル、プリニル、クロマニル、ピロリジル、モルホリニル）を表わす。ここでいうアミノ基とは単なるアミノ基であっても置換基を有するN-置換アミノ基であってもよい。アミノ基の置換基としては脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基、スルファモイル基およびカルバモイル基等がある。R₁、R₂およびR₃のうちの少なくとも2個の基が互いに結合して5~8員環（例えば、ピロリジン環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環、ピペラジン環、ピペリジン環、モルホリン環、インドリン環、キヌクリジン環）を形成してもよい。R₁とR₂が互いに共同して不飽和基となり、これとR₃が結合して5~8員環（例えばピリジン環、キノリン環、プテリジン環、フェナントロリン環）を形成してもよい。

【0031】また、M₁はアルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム）、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、バリウム、マグネシウム）を表わす。R₈₁、R₈₂は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基およびヘテロ環基を表わしている。これらは、互いに同一であってもよく異なってもよい。ここでいう、アルキル基とは、直鎖、分岐鎖または、環状のアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、t-ヘキシル、t-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデ

シル、ベンジル）を表わし、アルケニル基は直鎖、分岐鎖または環状のアルケニル基（例えばビニル、アリル、2-ペンテニル、シクロヘキセニル、ヘキセニル、ドデセニル、オクタデセニル）を表わし、アリール基は、ベンゼン単環、縮合多環のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、アントラニル）を表わし、ヘテロ環基は環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子から選ばれる原子を少なくとも一つ含む5~7員環状の基（例えばフリル、ピロリル、イミダゾリル、ピリジル、プリニル、クロマニル、ピロリジル、モルホリニル）を表わす。M₂は、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム）を表わす。M₃は、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム）または、アルカリ土類金属（例えば、カルシウム、バリウム、マグネシウム）を表わす。）

【0032】R₉₁、R₉₂、R₉₃、R₉₄は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基およびヘテロ環基を表わしている。これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。ここでいう、アルキル基とは、直鎖、分岐鎖または、環状のアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、t-ヘキシル、t-オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ベンジル）を表わし、アルケニル基は直鎖、分岐鎖または環状のアルケニル基（例えばビニル、アリル、2-ペンテニル、シクロヘキセニル、ヘキセニル、ドデセニル、オクタデセニル）を表わし、アリール基は、ベンゼン単環、縮合多環のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、アントラニル）を表わし、ヘテロ環基は環構成原子として窒素原子、イオウ原子、酸素原子から選ばれる原子を少なくとも一つ含む5~7員環状の基（例えばフリル、ピロリル、イミダゾリル、ピリジル、プリニル、クロマニル、ピロリジル、モルホリニル）を表わす。

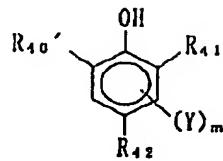
【0033】一般式(A-II)で表わされる化合物のうち、R₂₀~R₂₂のいずれもが、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基から選ばれたものが好ましい。R₂₀~R₂₂のいずれもがアルキル基、アリール基、アリールオキシ基から選ばれたものはより好ましく、このうち、アリールオキシ基を有する場合はアリールオキシ基のベンゼン環のオルト位に置換基を有するものが好ましい。またR₂₀~R₂₂のうちの少なくとも2個がアリールオキシ基の場合、この2個のアリールオキシ基のベンゼン環の互いのオルト位、またはオルト位の置換基が結合したものが好ましい。

【0034】一般式(B-I)で表わされる化合物のうち、好ましいものは下記一般式(B-I-I)、(B-I-II)で表わすことができる。

【0035】

【化11】

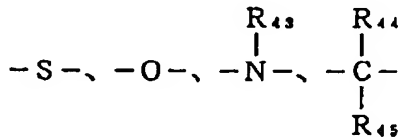
一般式 (B-I-1)



【0036】式中、 R_{40}' は第三級アルキル基を表わし、 R_{40}'' および R'' は互いに同じでも異なってもよく、それぞれアルキル基を表わす。Lは単結合

【0037】

【化12】

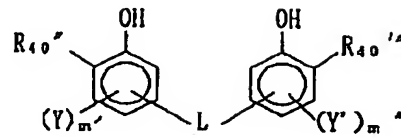


【0038】を表わす。ここで R_{43} は水素原子、アルキル基およびアリール基を表わす。 R_{44} と R_{45} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基およびアリール基を表わす。 R_{41} 、 R_{42} 、Yおよびmは一般式 (B-I) と同じ意味を表わし、 Y' はYと同じ意味を表わす。 m' と m'' はmと同じ意味を表わす。

【0039】一般式 (D-I) で表わされる化合物のうち、より好ましいものは、 pK_a が4以上であることが好ましく、さらに、 pK_a が4以上でかつ9以下が好ましく、さらに好ましくは5以上でかつ8以下である。最も好ましくは pK_a が5以上でかつ7以下のアミン化合物である。この pK_a とはアミン化合物の共役酸の解離定数であり、室温下で $EtOH/H_2O=4/1$ の混合溶媒で求めた値である。一般にはこの値は滴定法によって得ることができる。さらにこのアミン化合物は親油性の化合物が好ましく、炭素原子数の総和が8以上が好ましく、さらに好ましくは15以上である。さらにこのアミン化合物

一般式 (D-I-1)

一般式 (B-I-II)



は3級アミンであるものが好ましい。一般式 (D-I) で表わされる化合物のうち、最も好ましいものは一般式 (D-I-1) で表わされる pK_a が4以上の親油性化合物である。

【0040】

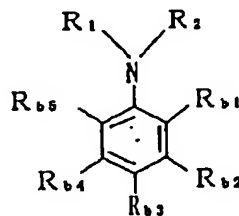
【化13】

一般式 (D-VII) (Ba), m-X

【0041】式中、 R_1 および R_2 は一般式 (D-I) と同じ基を表わす。 $R_{b1} \sim R_{b5}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、ヘテロ環チオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有してよいアミノ基、スルホニル基、アシル基、アシルオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、エステル基を表わす。 R_1 と R_2 、 R_1 と R_{b5} 、 R_2 と R_{b1} または $R_{b1} \sim R_{b5}$ のうちの互いにオルト位にある基が結合して、5～8員環を形成してもよい。一般式 (B) で表わされる化合物のうち、より好ましくは pK_a が4以上でかつ9以下、さらに好ましくは5以上でかつ8以下、最も好ましくは pK_a が5以上でかつ7以下の化合物である。本発明のアミン化合物のうち、好ましいものも挙げられる。これらについてさらに詳しく説明する。

【0042】

【化14】

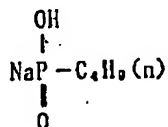


【0043】式中、Xは単結合または2ないし3価の有機残基を表し、Baはアミノ基を有するアリール基、ア

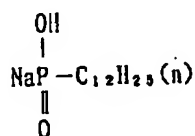
リールオキシ基、または含窒素複素環基を表す。但し、Xは-O-、-(CH₂)₄-であることはない。mは

2または3を表す。Xとしては単結合、炭素原子、窒素原子またはリン原子でBaと連結する2または3価残基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-Ar-O-$ 、 $-O-Ar-(CR_4R_5)_n-Ar-O-$ (R_4 、 R_5 はアルキル基)、 $-O-Ar-SO_2-Ar-O-$ 、 $-O-CH_2-Y-CH_2-O-$ (Y は CR_4R_5 、 $-CH_2OCH_2-$) 等の2価の連結基を挙げることができる。BaはpKa (エタノール/水=4/1の混合溶媒中で測定した値) が4以上のアミノ基を有するアリール基、アリールオキシ基、または含窒素複素環基である。ここで言うアミノ基は、無置換でも置換基を有していてもよい。アミノ基の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基及び複素環基等を挙げることができる。本発明には特に3級アミノ基が好ましく、環状の3級アミノ基も好ましく用いられる。含窒素複素環基としては、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピペラジノ基、ピリジル基、ピリミジル基、キノリル基、イミダゾリル基、ピロリル基、インド

(A-1)



(A-3)



【0048】

リノ基、テトラヒドロキノリル基、イミダゾニリル基、チアゾリニル基、イミダゾリジニル基、チアゾリジニル基等を挙げることができる。上記アミノ酸及び含窒素複素環基はさらに他の置換基を有していてもよい。

【0044】本発明の一般式(D-VIII)で表されるアミン化合物において、より好ましい化合物は分子量300以上の実質的に揮散性を有しないものである。

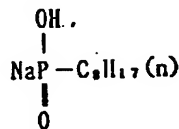
【0045】本発明の一般式(D-VIII)で表されるアミン化合物において、最も好ましい化合物は実質的に揮散性を持たず、塩基性基1個当たりの分子量が200以下の化合物である。

【0046】以下に本発明の一般式(A-I)～(D-VIII)で表わされる化合物の具体例を示すが、これによって本発明が制限されることはない。まず一般式(A-I)～(A-III)の化合物の具体例を示す。

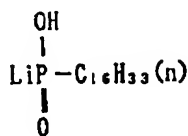
【0047】

【化15】

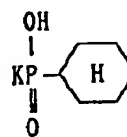
(A-2)



(A-4)



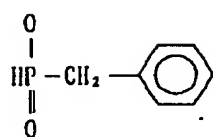
(A-5)



【化16】

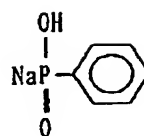
23

(A-6)

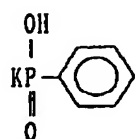


24

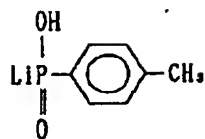
(A-7)



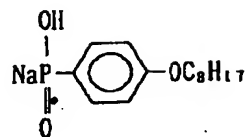
(A-8)



(A-9)



(A-10)



【0049】

20

【化17】

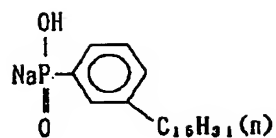
30

40

50

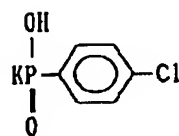
25

(A-11)

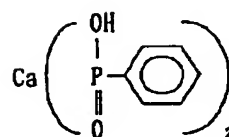


26

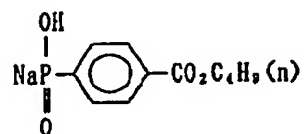
(A-12)



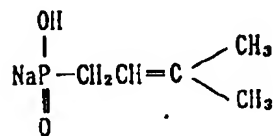
(A-13)



(A-14)



(A-15)



(A-16)

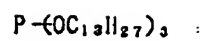


【0050】

40 【化18】

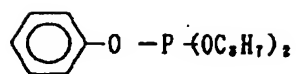
27

(A-17)

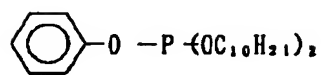


28

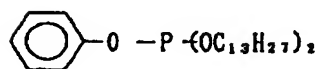
(A-18)



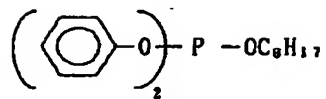
(A-19)



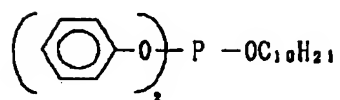
(A-20)



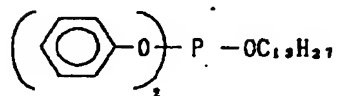
(A-21)



(A-22)



(A-23)



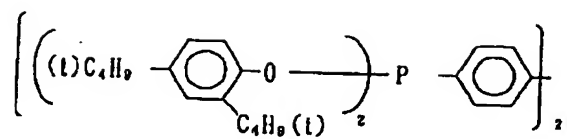
【0051】

【化19】

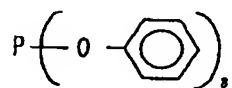
29

30

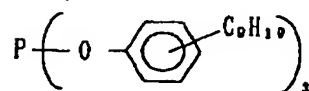
(A-24)



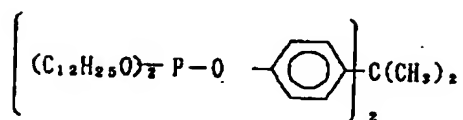
(A-25)



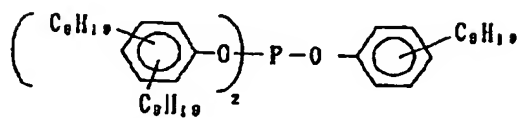
(A-26)



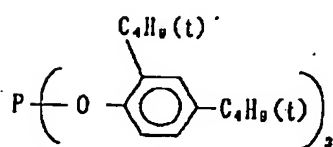
(A-27)



(A-28)



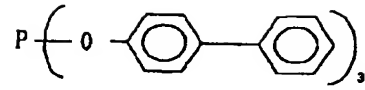
(A-29)



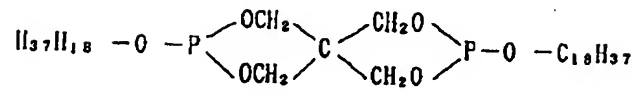
【0052】

40 【化20】

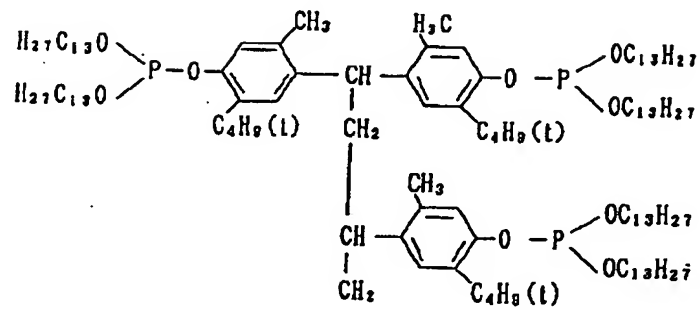
(A-30)



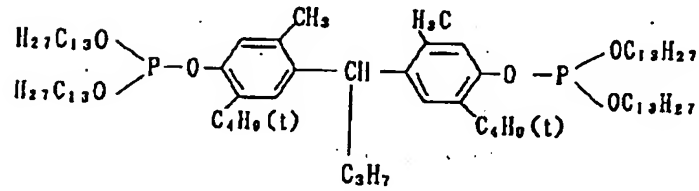
(A-31)



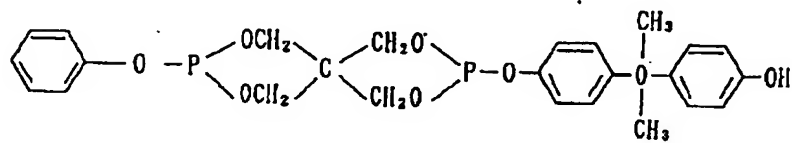
(A-32)



(A-33)



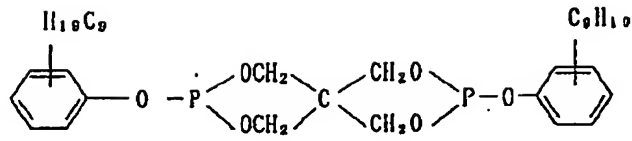
(A-34)



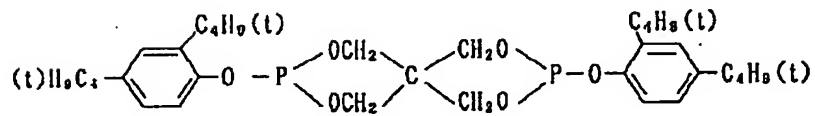
33

34

(A-35)



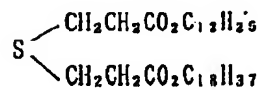
(A-36)

(A-37) $S-(CH_2CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$ (A-38) $S-(CH_2CH_2CO_2C_{13}H_{27})_2$ (A-39) $S-(CH_2CH_2CO_2C_{14}H_{29})_2$ (A-40) $S-(CH_2CH_2CO_2C_{15}H_{31})_2$

(A-41)

$$S-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHCH_2CO_2C_{18}H_{37} \end{array}_2$$

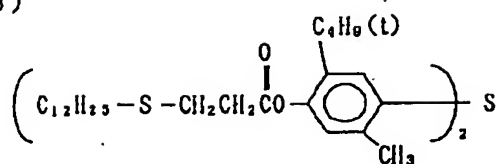
(A-42)



35

36

(A-43)

(A-44) $\text{S} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (A-45) $\text{S} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (A-46) $\text{S} - (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$

【0055】次に一般式(B-I)の化合物の具体例を示す。

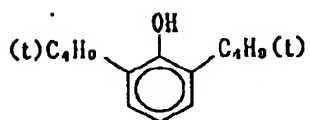
【0057】

【0056】

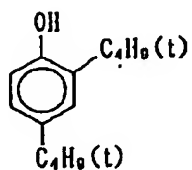
【化24】

【化23】

(B-1-1)



(B-1-2)

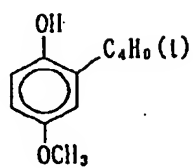


40

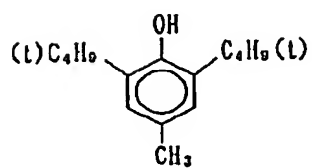
50

37

(B-I-3)

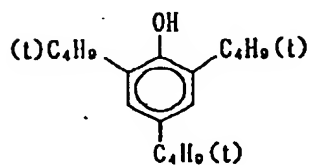


(B-I-5)

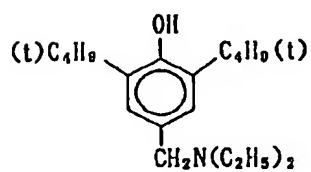


【0058】

(B-I-7)



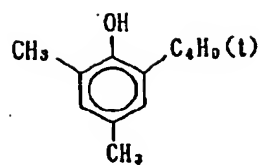
(B-I-9)



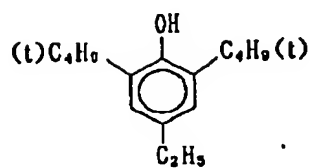
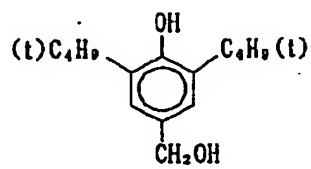
【0059】

38

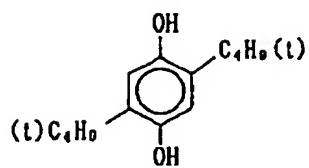
(B-I-4)



(B-I-6)

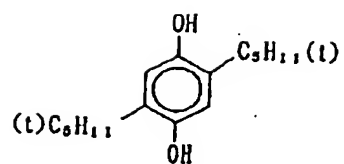
【化25】
(B-I-8)

(B-I-10)

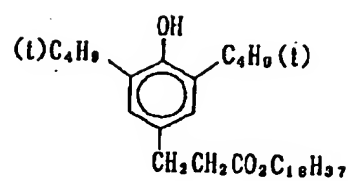


【化26】

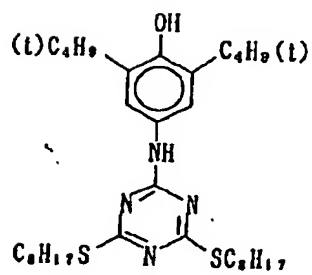
(B-I-11)



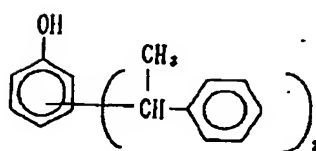
(B-I-12)



(B-I-13)



(B-I-14)



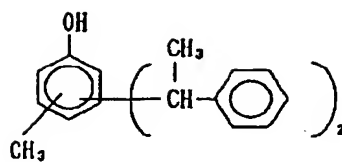
【0060】

【化27】

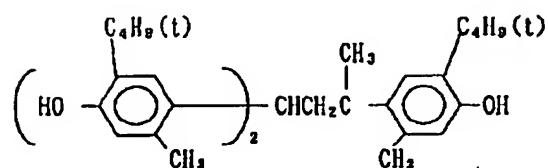
41

42

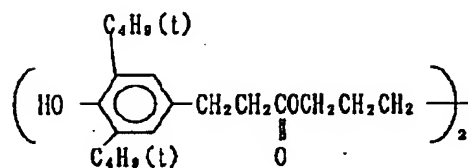
(B-1-15)



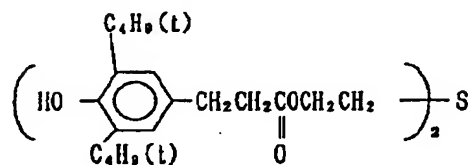
(B-1-16)



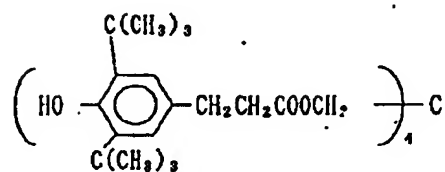
(B-1-17)



(B-1-18)



(B-1-19)



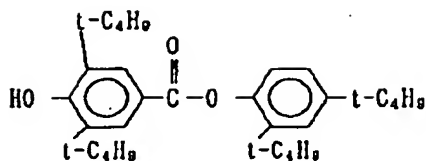
【0061】

【化28】

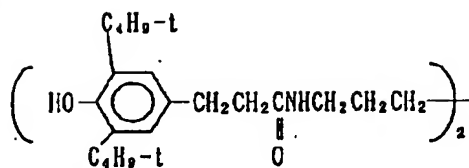
43

44

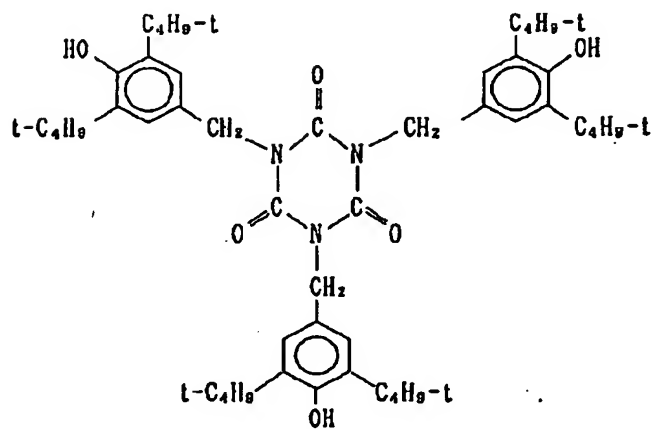
(B-I-20)



(B-I-21)



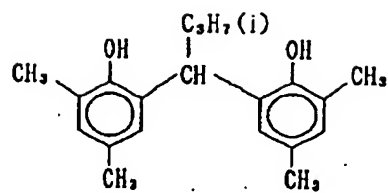
(B-I-22)



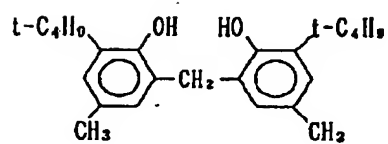
【0062】

【化29】

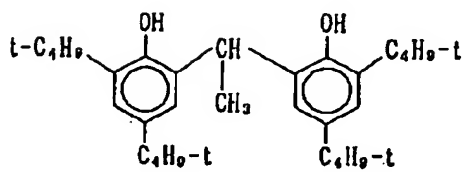
(B-I-23)



(B-I-24)



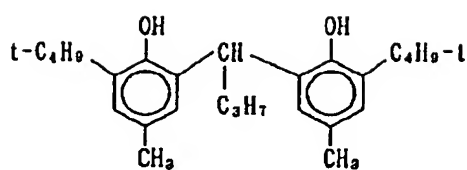
(B-I-25)



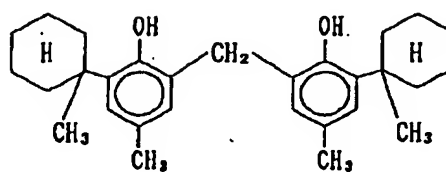
【0063】

【化30】

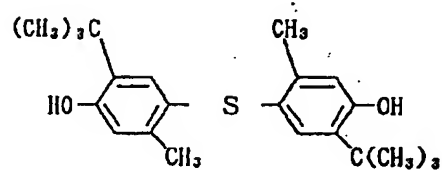
(B-1-26)



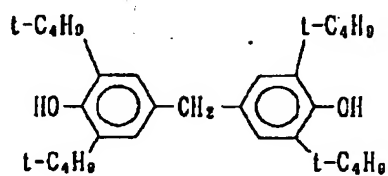
(B-1-27)



(B-1-28)



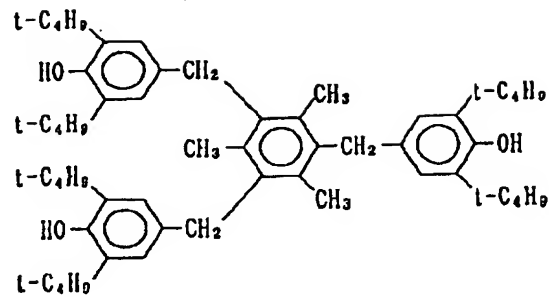
(B-1-29)



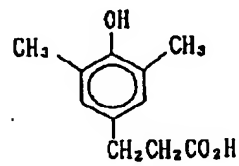
【0064】

【化31】

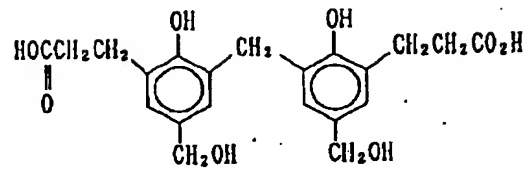
(B-1-30)



(B-1-31)



(B-1-32)



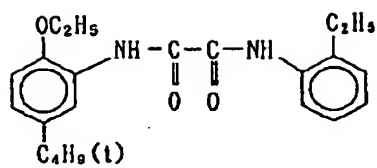
【0065】次に一般式 (C-I) ~ (C-III) の化合物の具体例を示す。

【0066】
【化32】

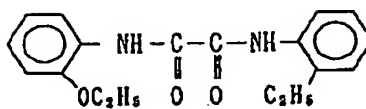
51

52

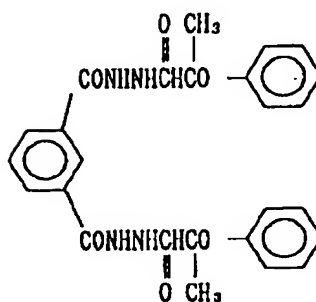
(C-1)



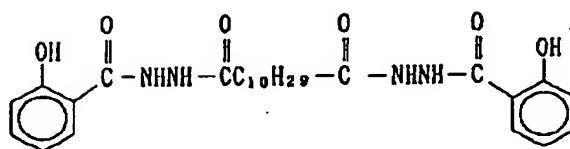
(C-2)



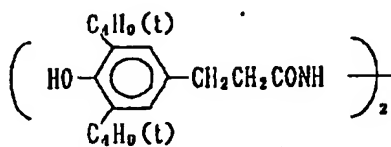
(C-3)



(C-4)



(C-5)



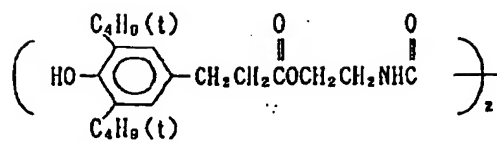
【0067】

40 【化33】

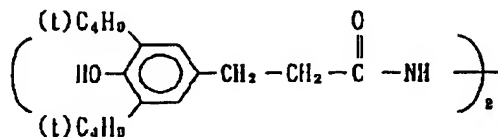
53

54

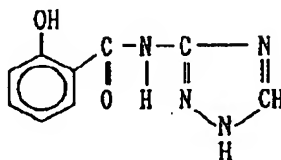
(C-6)



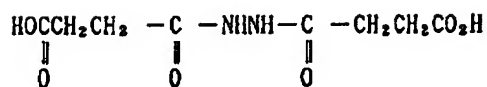
(C-7)



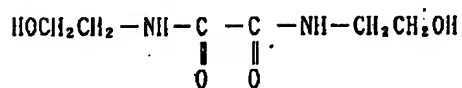
(C-8)



(C-9)



(C-10)



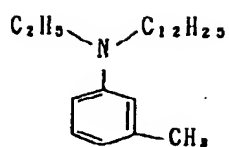
【0068】次に一般式(D-I)の化合物の具体例を示す。

【0069】
【化34】

55

56

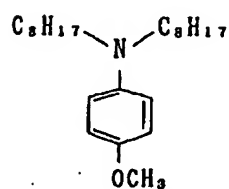
(D-I-1)



pKa値

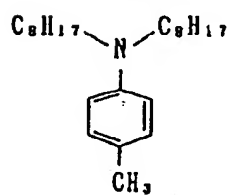
4.8

(D-I-2)



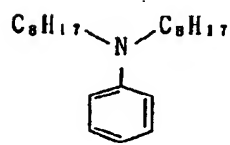
5.3

(D-I-3)



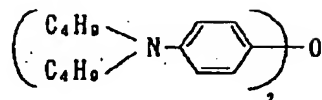
4.9

(D-I-4)



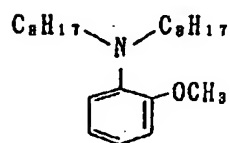
4.2

(D-I-5)



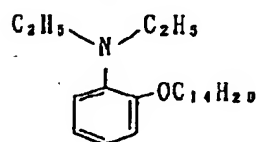
5.0

(D-I-6)



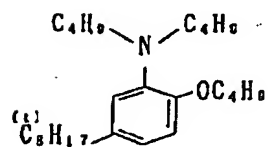
5.8

(D-I-7)



6.2

(D-I-8)



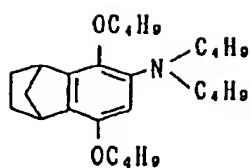
6.0

【0070】

【化35】

57

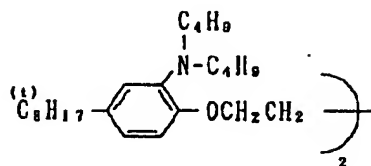
(D-I-9)



58

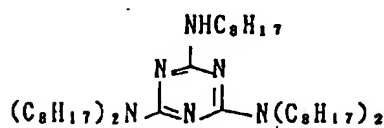
5. 6 5

(D-I-10)



5. 6

(D-I-11)



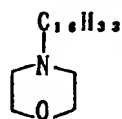
4. 5

(D-I-12)



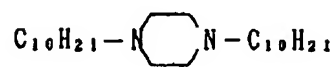
5. 7

(D-I-13)



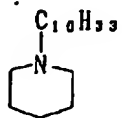
6. 6

(D-I-14)



7. 5

(D-I-15)



8. 6

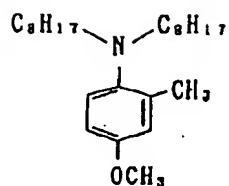
【0071】

40 【化36】

59

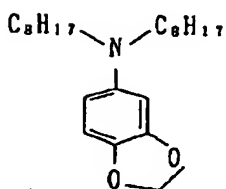
60

(D-I-16)



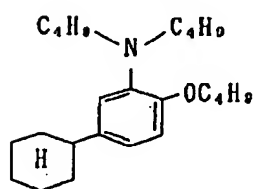
6.3

(D-I-17)



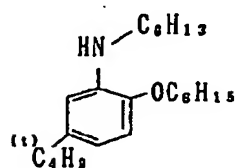
4.7

(D-I-18)



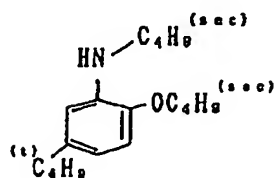
6.0

(D-I-19)



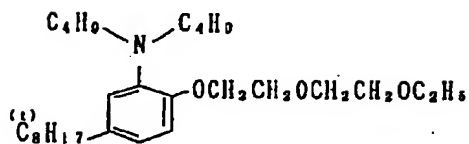
6.1

(D-I-20)



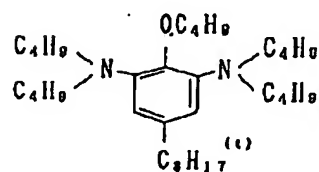
4.2

(D-I-21)



6.15

(D-I-22)



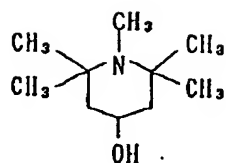
6.3

【0072】

【化37】

61

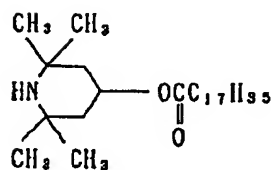
(D-1-23)



62

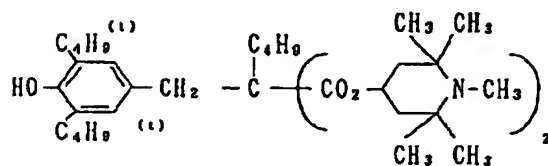
8. 9

(D-1-24)



7. 8

(D-1-25)



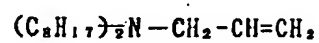
7. 1

(D-1-26)



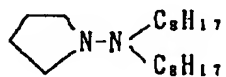
8. 1

(D-1-27)



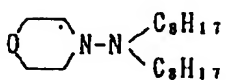
7. 8

(D-1-28)



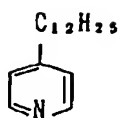
6. 0

(D-1-29)

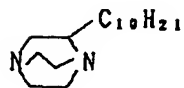


4. 7 .

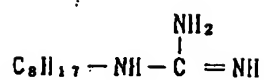
(D-I-30)



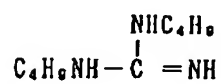
(D-I-31)



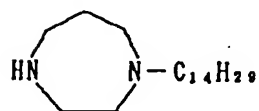
(D-I-32)



(D-I-33)



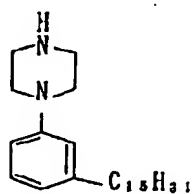
(D-I-34)



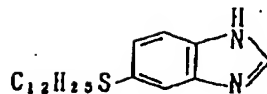
(D-I-35)



(D-I-36)

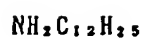


(D-I-37)



65

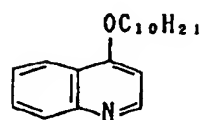
(D-I-38)



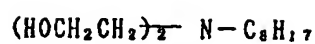
(D-I-39)



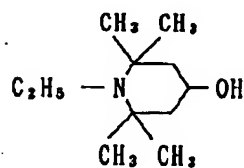
(D-I-40)



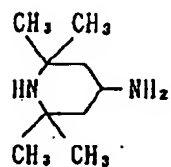
(D-I-41)



(D-I-42)



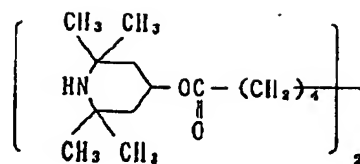
(D-I-43)



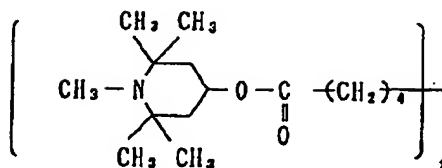
【0075】

【化40】

(D-I-44)



(D-I-45)



【0076】

20

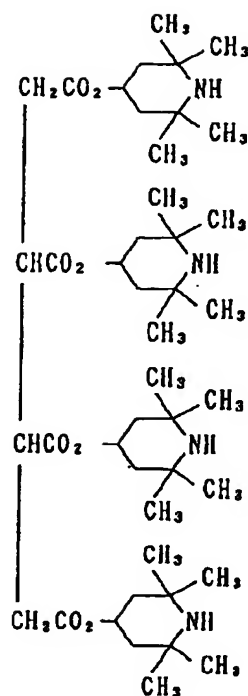
【化41】

30

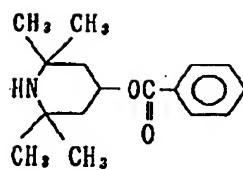
40

50

(D-1-46)



(D-1-47)



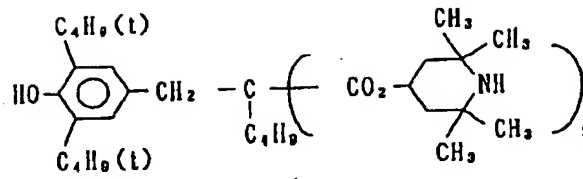
【0077】

【化42】

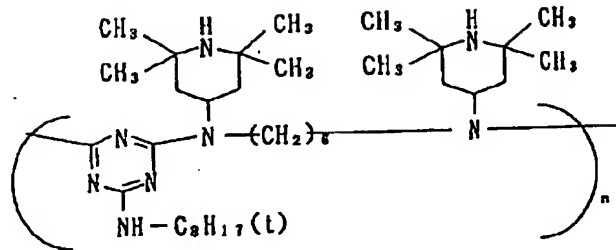
71

72

(D-I-48)

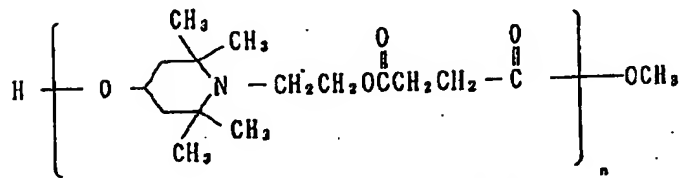


(D-I-49)



分子量 2500 以上

(D-I-50)

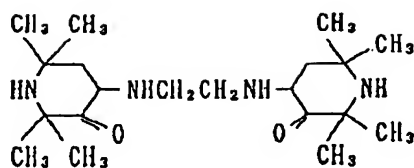


分子量 3000 以上

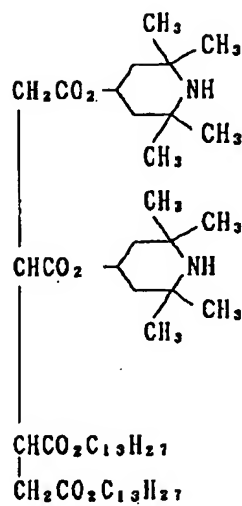
【0078】

【化43】

(D-1-51)



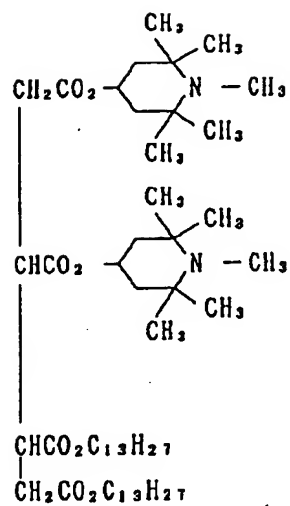
(D-1-52)



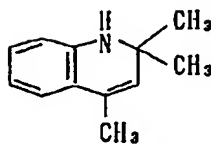
【0079】

【化44】

(D-1-53)



(D-1-54)



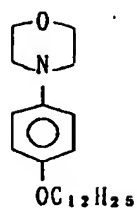
【0080】

30 【化45】

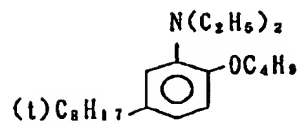
77

78

(D-1-55)



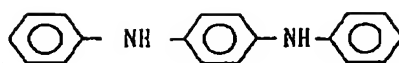
(D-1-56)



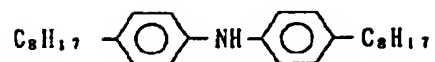
(D-1-57)



(D-1-58)



(D-1-59)



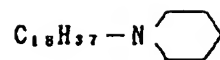
【0081】

【化46】

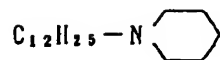
79

80

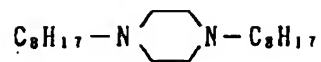
(D-I-60)



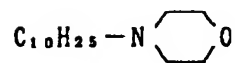
(D-I-61)



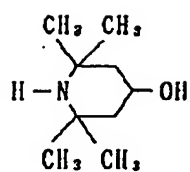
(D-I-62)



(D-I-63)



(D-I-64)



【0082】

【化47】

81

D-I-65

D-I-66

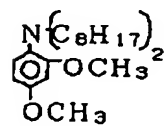
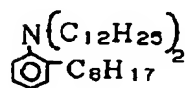
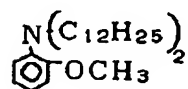
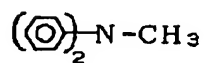
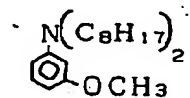
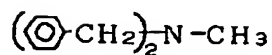
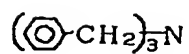
D-I-67

D-I-68

D-I-69

D-I-70

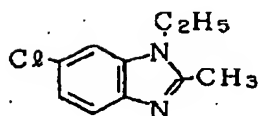
D-I-71



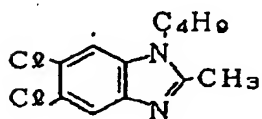
[0083]

[化48]

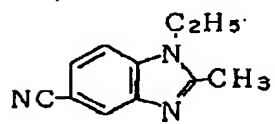
D-I-72



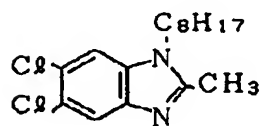
D-I-73



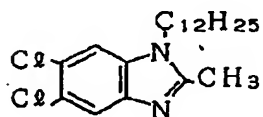
D-I-74



D-I-75



D-I-76



82

[0084]

[化49]

30

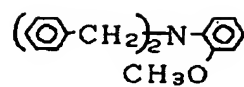
40

50

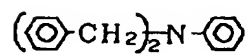
83

84

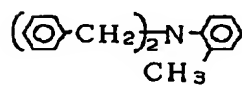
D-I-77



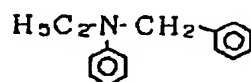
D-I-78



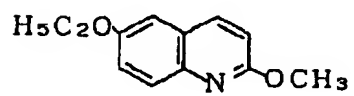
D-I-79



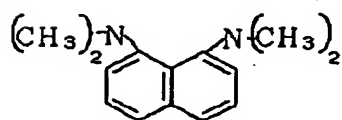
D-I-80



D-I-81



D-I-82

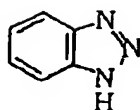


【0085】

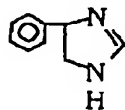
【化50】

85

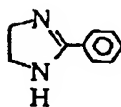
D-I-83



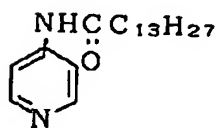
D-I-84



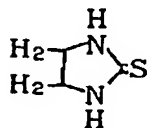
D-I-85



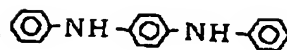
D-I-86



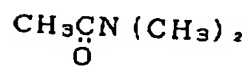
D-I-87



D-I-88



D-I-89



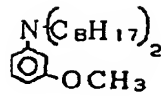
【0086】

30 【化51】

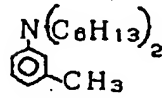
87

88

D-I-90



D-I-91



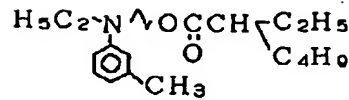
D-I-92



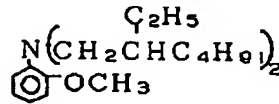
D-I-93



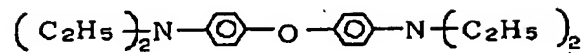
D-I-94



D-I-95



D-I-96



30

【0087】次に一般式 (D-II) の化合物の具体例を示す。この中には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。次に一般式

(D-III) ~ (D-VI) の化合物の具体例を示す。

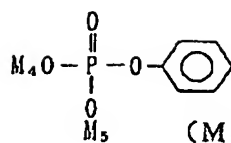
【0088】

【化52】

40

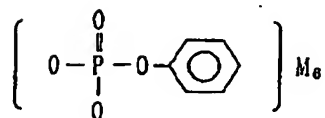
50

(D-1)



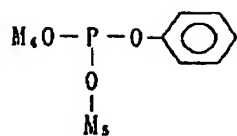
(M_4 , M_5 は、 Li , Na , K , Rb
または Cs であり、両者同じであっても
異っていても良い。)

(D-2)

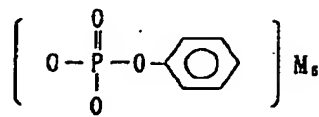


(M_6 は、 Be , Mg , Ca , Sr , ま
たは Ba)

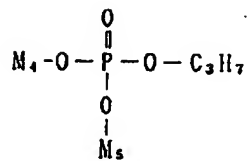
(D-3)



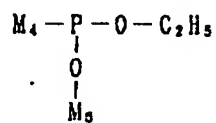
(D-4)



(D-5)



(D-6)

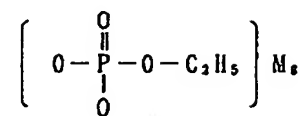


【0089】

【化53】

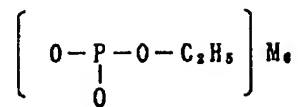
91

(D-7)

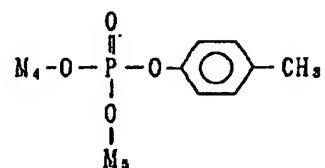


92

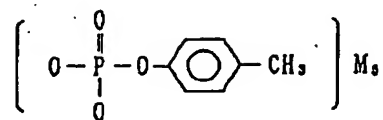
(D-8)



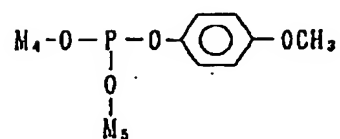
(D-9)



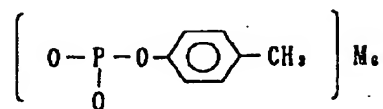
(D-10)



(D-11)



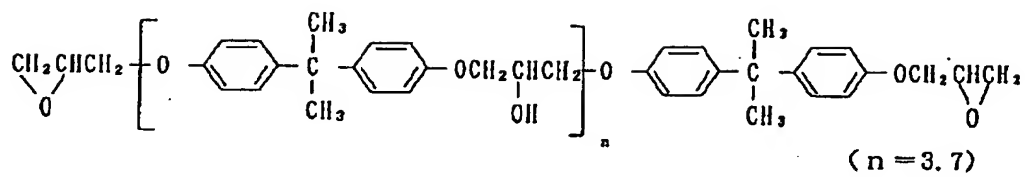
(D-12)



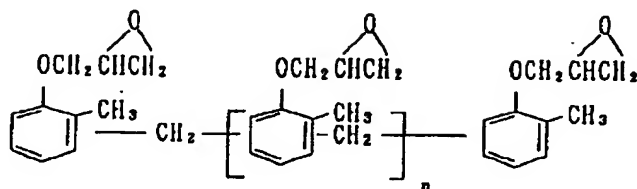
【0090】次に一般式(D-VII)の化合物の具体例を示す。

【0091】
【化54】

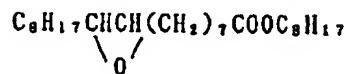
(D-VII-1)



(D-VII-2)



(D-VII-3)



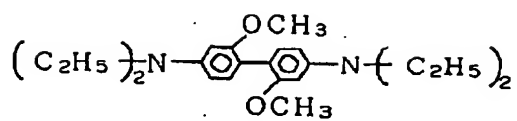
【0092】次に一般式(D-VIII)の化合物の具体例を示す。

【0093】
【化55】

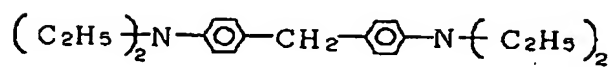
95

96

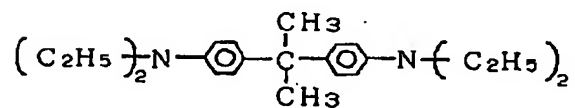
D-VII-1



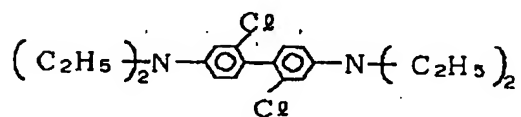
D-VII-2



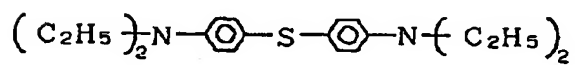
D-VII-3



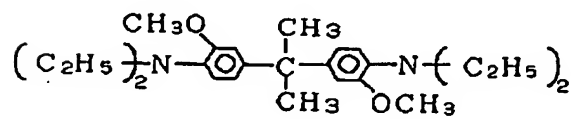
D-VII-4



D-VII-5



D-VII-6



【0094】

【化56】

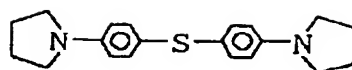
30

40

50

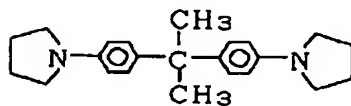
97

D-VII-7

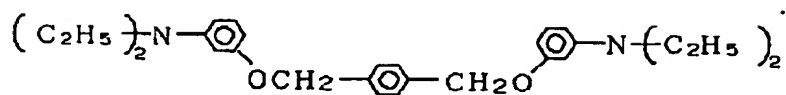


98

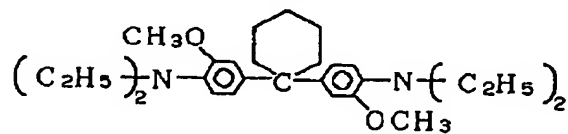
D-VII-8



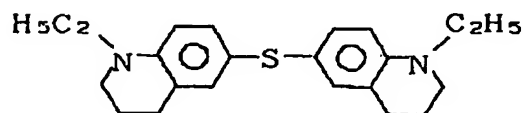
D-VII-9



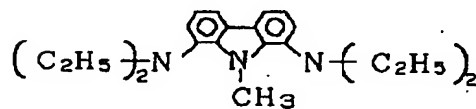
D-VII-10



D-VII-11

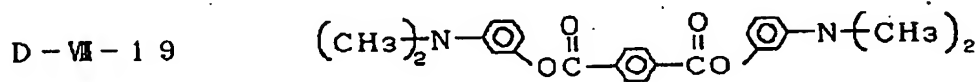
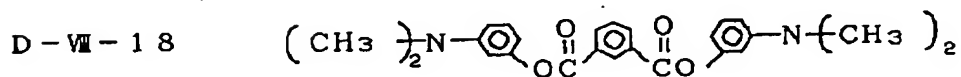
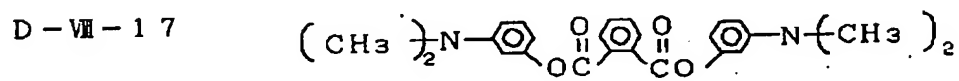
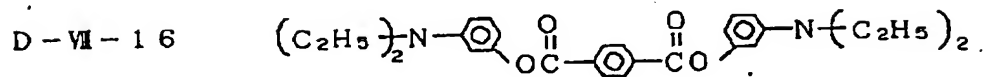
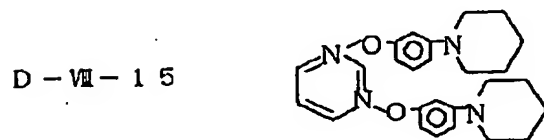
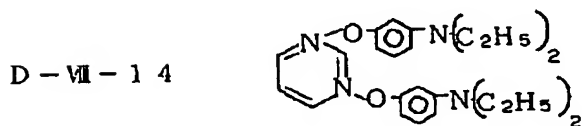
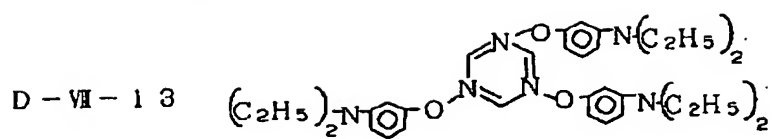


D-VII-12



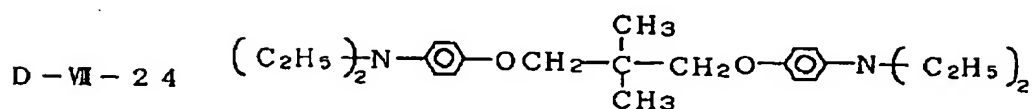
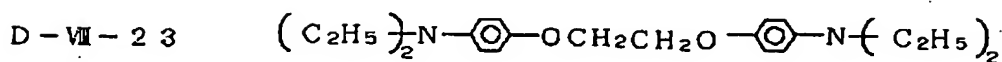
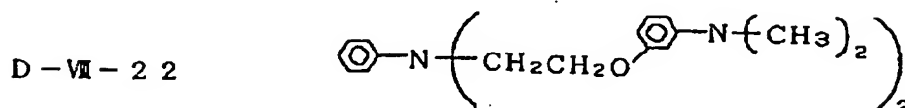
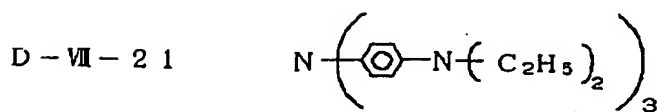
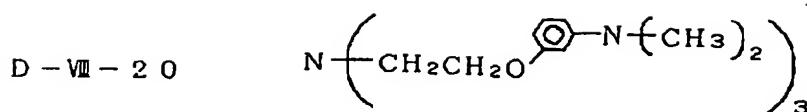
【0095】

【化57】



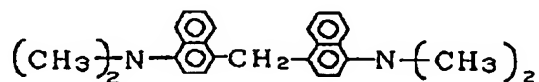
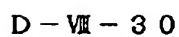
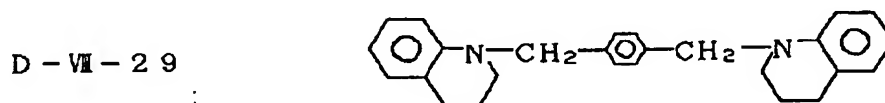
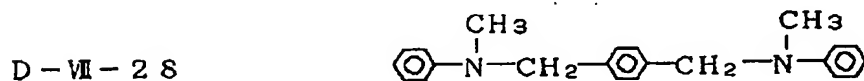
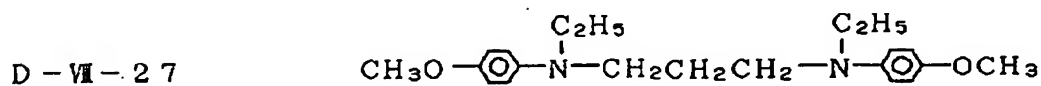
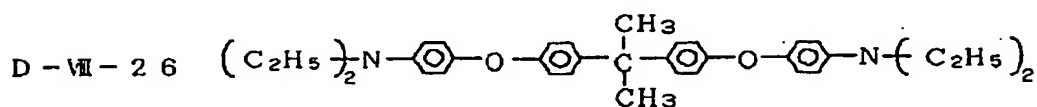
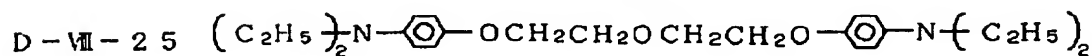
【0096】

【化58】



【0097】

【化59】

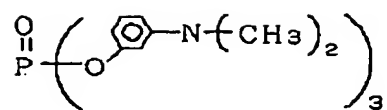


【0098】

50 【化60】

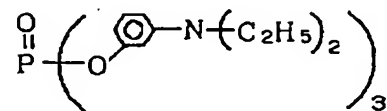
103

D-VII-31

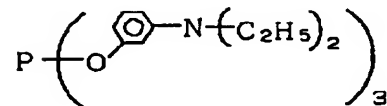


104

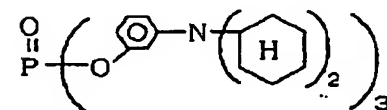
D-VII-32



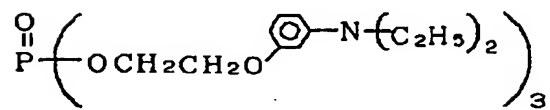
D-VII-33



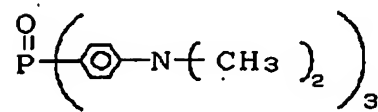
D-VII-34



D-VII-35



D-VII-36



【0099】

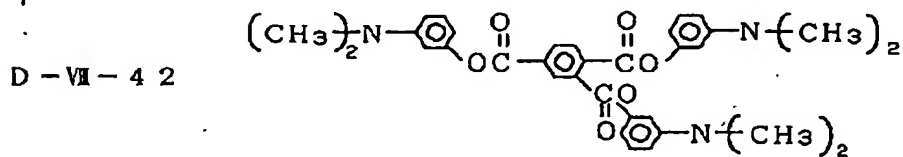
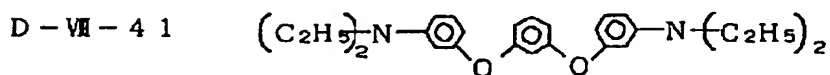
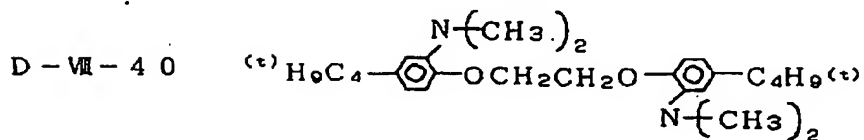
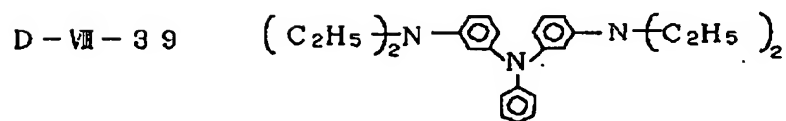
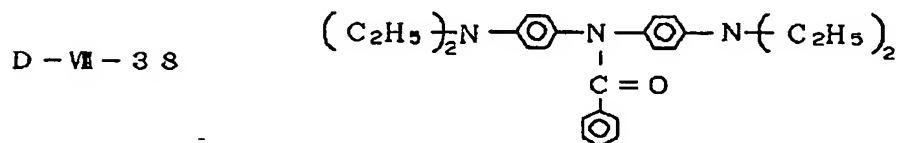
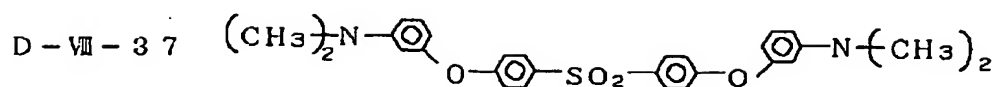
【化61】

30

40

50

106



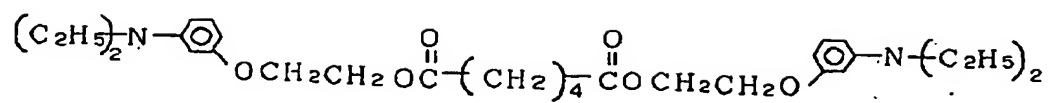
【 0 1 0 0 】

【化 6 2】

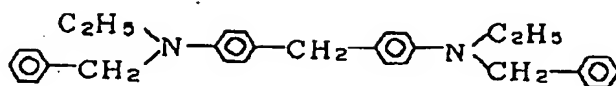
107

108

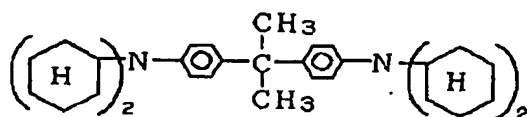
D-VI-43



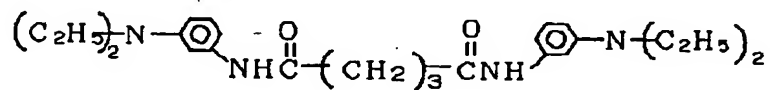
D-VI-44



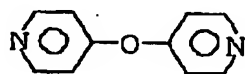
D-VI-45



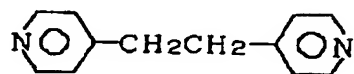
D-VI-46



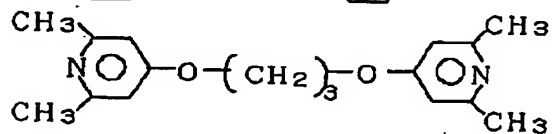
D-VI-47



D-VI-48



D-VI-49



30

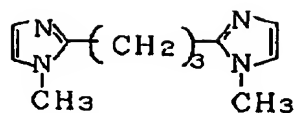
【0101】

【化63】

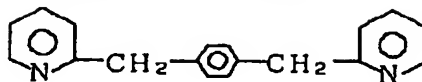
109

110

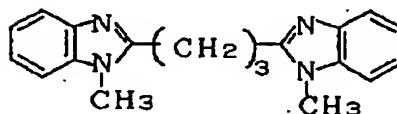
D-VII-50



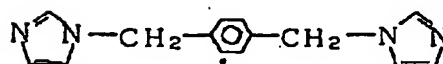
D-VII-51



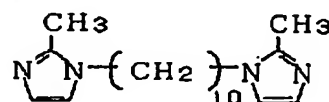
D-VII-52



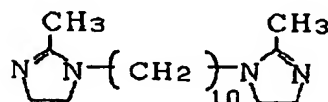
D-VII-53



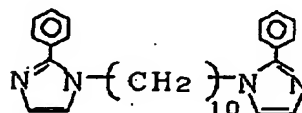
D-VII-54



D-VII-55

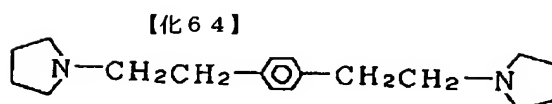


D-VII-56

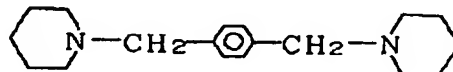


【0102】

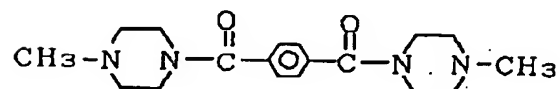
D-VII-57



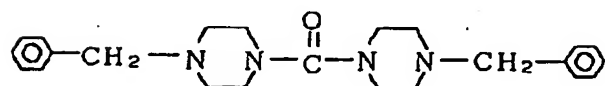
D-VII-58



D-VII-59



D-VII-60



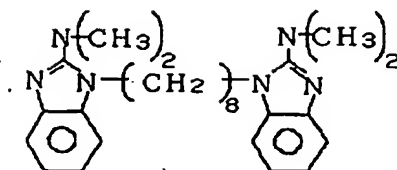
【0103】

【化65】

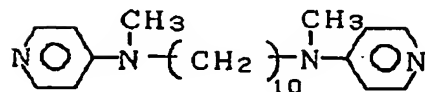
111

112

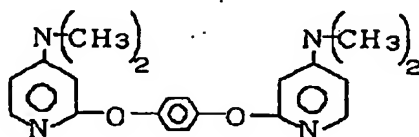
D-VI-61



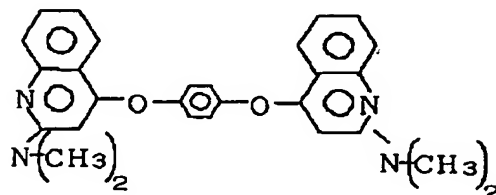
D-VI-62



D-VI-63



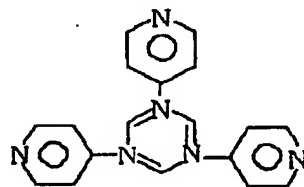
D-VI-64



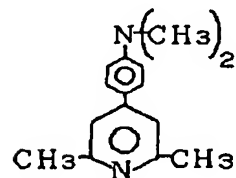
【0104】

【化66】

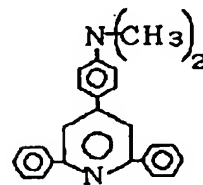
D-VI-65



D-VI-66



D-VI-67



【0105】これらの化合物はほとんどのものが市販されているため、容易に入手できる。また、一般式 (D-

I)、(D-VIII) で表されるアミン化合物の他の好ましい化合物および合成法は米国特許第4,483,91

8号、同第4, 555, 479号、同第4, 585, 728号、同第4, 639, 415号、欧州公開特許第264, 730号、特開昭58-102231号、同59-229557号、同61-73152号、同63-98662号、同63-115167号、同63-267944号等に記載されている。

【0106】次に、これらの劣化防止剤のハロゲン化銀写真感材への添加方法について述べる。これらの劣化防止剤は、次のいずれの方法で支持体中に含有させても良い。

(添加法A) 支持体製膜時にドーブ中にこれらの劣化防止剤を添加し、これを流延することにより、劣化防止剤の含有した支持体を得る。劣化防止剤はドーブ調製後に添加しても良いし、また、最初からドーブ調製時にいっしょに添加しておいても良い。この劣化防止剤の添加量は、ドーブ中の固形分に対して、0.05~2.0重量%、さらに好ましくは0.1~1.0重量%にするのが好ましい。劣化防止剤量が少なすぎると充分な劣化防止効果が得られない反面、多く添加しすぎると、支持体が着色したり、劣化防止剤が表面に折出したり、ヘイズが発生し、透明性が低下するため好ましくない。

【0107】(添加法B) 支持体を製膜後、下びき層、バック層の少くとも一方に劣化防止剤を添加したものを塗布する。

【0108】(添加法C) 支持体上に感光層を塗設し、これを用いて撮影した後、現像処理時に写真現像液、漂白液、水洗液、定着液、安定液の少くとも1種以上に劣化防止剤を添加する。これにより、支持体中に劣化防止剤を含浸させる。

【0109】(添加法D) 写真現像処理のすでに終了した写真感光材料を劣化防止剤を含んだ溶液中に含浸させる。これにより、支持体中に劣化防止剤を含浸させる。

【0110】これらの劣化防止剤の添加方法について、詳細に説明する。まず(添加法A)について説明する。セルロースエステル、可塑剤、劣化防止剤、溶剤及びその他の添加物を加圧容器に投入する。加圧容器の種類は問うところではなく、要は所定の圧力に耐えるものであればよい。この加圧容器は加圧しうるようにするほか攪拌もしうるようにする必要がある。加圧は、窒素ガスなどの不活性気体を圧入することによって行なってもよく、また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇のみによって行なってもよい。その他、加圧容器を密閉後セルロースエステル可塑剤、溶媒、劣化防止剤等の一部又は全部を圧入することによる容器内の気相容積の減少を利用することもできる。加熱は外部から行なうようにすることが好ましく、例えばジャケットタイプのものは好適である。そのほか、外部にプレートヒータ等を設け、配管でつないで循環させることによる加熱も可能である。

【0111】攪拌翼は容器壁近傍に達する長さのものがよく、端部には容器壁部の液膜更新のために掻取翼を設

けることが好ましい。加圧容器にはそのほか圧力計、温度計などの計器類を適宜配設する。加圧容器に前述の原料を入れて加圧下で加熱を行なう。加熱温度は溶媒の沸点以上でかつ該溶媒が沸騰しない範囲の温度である。この温度は60℃以上が好ましく、特に80~110℃程度が好適である。圧力はこの設定された温度において溶媒が沸騰しないよう定められる。溶解後は、冷却してから容器から取り出すかあるいは容器からポンプ等で抜き出して熱交換器等で冷却し、これを製膜に供する。この溶解方法においては加圧することにより、常圧における沸点以上に加熱することができ、また沸騰を抑えて過濃縮状態を生じないようにしてゲル発生を防止している。加熱によって、溶解度及び溶解速度を上昇させ、短時間に完全に溶解することを可能にしている。このようにして得られたドーブを流延し、製膜を行う。ドーブの流延方式はバンド流延方式あるいはドラム流延方式のいずれでもよい。流延部を冷却する場合は、特開昭62-37113号に開示されているように、冷媒あるいは冷風による方法、ヒートパイプによる方法などをいずれも利用できる。冷却温度は支持体表面温度が10℃以下、好ましくは5℃以下になるようにする。乾燥風は使用しなくてもよいが、支持体表面温度を上昇させなければ、使用してもよい。流延後剥離した後、特開昭62-115035号に開示されているように、フィルム巾方向に一定のテンションをかけながら乾燥し、フィルム中に所定の残留溶媒を持つ状態で製造することが好ましい。このようにして、劣化防止剤の入った支持体を得ることができる。この(添加法A)は、直接支持体に劣化防止剤を入れるため、効果が最も大きい特徴を持つ。

【0112】次に(添加法B)について説明する。上記(添加法A)の所で記述した方法と同様にして、可塑剤とセルロースアセテートから成る支持体を得る。これに、劣化防止剤を添加した下びき層やバック層を塗設する。下引き層やバック層を塗設しようとする時、接着力を向上させるため、支持体上に薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理をしても良い。下びき層は、メチレンクロライド/ケトン/アルコール混合系有機溶剤に分散したゼラチン液を作り、これに劣化防止剤を添加し、これを単層塗布し、得ることができる。ゼラチン硬化剤としてはクロム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-ス-トリアジンなど)、エピクロルヒドリン樹脂などを挙げることができる。これら下びき液には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤着色用染料、顔料、塗布助剤、カブレ防止剤等である。本発明の下びき

液を使用する場合には、レゾルシン、抱水クロラル、クロロフェノール等の如きエッチング剤を下びき液中に含有させることもできる。

【0113】この下びき層には SiO_2 、 TiO_2 、の如き無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート重合体微粒子(1~10 μm)をマツト剤として含有することができる。このような下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2、

681、294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。必要に応じて、米国特許第2、761、791号、3、508、947号、2、941、898号、及び3、526、528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)等に記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

【0114】バック層は、通常、帯電防止、アンチハレーション、すべり促進、耐傷性等の機能を付与するために、感光層の裏側に塗設される。この層を塗設する時に、劣化防止剤をいっしょに添加しても良い。ここで言う帯電防止剤としては、特に特開昭62-109044号、同62-215272号に記載の含フッ素界面活性剤あるいは重合体、特開昭60-76742号、同60-80846号、同60-80848号、同60-80839号、同60-76741号、同58-208743号、同62-172343号、同62-173459号、同62-215272号、などに記載されているノニオン系界面活性剤、あるいは又、特開昭57-204540号、同62-215272号に記載されている導電性ポリマー又はラテックス(ノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性)を用いる。又、無機系帯電防止剤としてはアンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン塩、硝酸塩、過塩素酸塩、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、チオシアン酸塩などが、又、特開昭57-118242号などに記載の導電性酸化スズ、酸化亜鉛又はこれらの金属酸化物にアンチモン等をドーブした複合酸化物を好ましく用いることができる。更に各種の電荷移動錯体、 π 共役系高分子及びそのドーピング物、有機金属化合物、層間化合物なども帯電防止剤として利用でき、例えばTCNQ/TTF、ポリアセチレン、ポリピロールなどがある。これらは森田他、科学と工業59(3)、103-111(1985)、同59(4)、146~152(1985)に記載されている。

【0115】また、すべり促進、耐傷性の付与のために種々の界面活性剤が用いられる。例えばサポニン(ステイロド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合塩、ポリエチレングリコールア

ルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤;アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤;アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノキシンド類などの両性界面活性剤;アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。これらは小田良平他著「界面活性剤とその応用」(1964年)、堀口博著「新界面活性剤」(三共出版(株)、1975年)あるいは「マックカチオンズデイタージェント アンド エマルジファイアーズ」(マックカチオンディバイジョンズ、エムシー パブリッシング カンパニー 1985)(「McCutcheon's Detergents & Emulsifiers」(McCutcheon Divisions, MC Publishing Co. 1985))、特開昭60-76741号、同62-172343号、同62-173459号、同62-215272号、などに記載されている。

【0116】また、アンチハレーションのためにはカーボンブラックあるいは各種の染料、例えば、オキソノール染料、アゾ染料、アリーリテン染料、スチリル染料、アントラキノン染料、メロシアン染料及びトリ(又はジ)アリルメタン染料等があげられる。その場合に染料がアンチハレーション層から拡散しないようにカチオン性ポリマー又はラテックスを使用してもよい。これらはリサーチ ディスクロージャ 176巻No. 17643、VIII項(1978年12月)に記載されている。また、現像銀の色調を改良するために特開昭61-285445号に記載された如きのマゼンタ染料を用いてもよい。

【0117】これらの添加物に、本発明の劣化防止剤を混合して塗布を行う。これらの添加物、および劣化防止剤は、アセトン、メタノール、ジクロロメタン、シクロ

ヘキサノン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、クロロホルム、ベンゼン、イソプロパノール、メチルエチルケトン、等の溶剤およびこれらの溶剤の混合溶液に溶解して塗布する。これらの化合物は、単層で塗布してもよく、また2層以上に分割して塗布しても良い。塗布の方法は、上記下びき層と同様の方法で行うことができる。

【0118】劣化防止剤は、このような下びき層、バック層いづれか1層に添加しても良く、両方の層に添加してもよい。好ましい劣化防止剤の塗布量は、劣化防止剤の合計量が支持体1 m^2 当たり200mg~10gであり、さらに好ましくは、400mg~5gである。劣化防止剤は少なすぎると劣化防止能が不充分であり、また多すぎると、ヘイズの上昇、密着の低下、すべり性の低下、帯電防止能の低下等を引き起こす。(添加法A)では、ドーブ中に直接劣化防止剤を入れるため、相分離の観点から、入れられる劣化防止剤の種類、量が制限されることがあったが、この(添加法B)では、これらの心配がなく、より広い範囲で劣化防止剤を選択できる。

【0119】次に(添加法C)について説明する。劣化防止剤(A)~(D)ををハロゲン化銀写真感光材料に拡散浸透させて支持体中に取り込ませる操作を、感光材料の処理工程の中に組み込んだことがこの方法の特徴点である。処理工程に組み込むことは、支持体の製造から感光層の塗布、出来上がった感光材料の保存、撮影に至るまでの諸段階において、本願の安定性改善用化合物が介在していないということであり、従ってこの化合物が写真性能などの感光材料の特性に影響を与えることがないことでもある。それによって化合物の選択範囲が広がるので、有利である。また、処理浴に含ませて拡散浸透によって取り込ませることは、化合物の性質に応じて、濃度、助剤、分散あるいは溶解の方法、共存物質の選択などの工夫ができるという点でも応用性が広くなり、有利である。

【0120】また、この方法は、特定の感光材料に限定されることなく、セルロースエステルを支持体とする各種の感光材料に同時に適用でき、勿論それがいずれのメーカーの感光材料であっても良い点も、大きな利点である。処理工程の中に組み込むことにより、新たな工程を付加することなく安定化の目的を達しうることも本発明の利点である。しかし、最終浴の前までに劣化防止剤を含む浴を新たに設けてもよい。本発明の化合物を含ませるべき処理浴は、化合物の性質に応じて適当な添加方法を取る限り、いずれの処理浴であってもよい。しかし、当然ながら処理工程の終わりに近い処理浴の方が好都合であり、最終浴つまり画像安定浴、節水型処理のリンス浴、無水洗型処理の安定浴に添加することが望ましい。

【0121】写真感光材料は種類に応じて適切な現像等の処理が行われる。本発明では感光材料特有の処理の工程を処理浴中と呼び、特有の処理の後、乾燥までの間に

新たに設けた処理浴を後処理浴と呼ぶ。化合物の添加方法は、化合物の性質に応じていろいろの工夫がなされる。その工夫は、大別すると、(1)均一相の形の液浴とする、(2)分散液の形にするの2つに分類される。前者は比較的水溶性の高い化合物に適用できる。しかし本発明の化合物は、概して水への溶解度が低く、従って十分の濃度を溶かし込んだ水溶液の状態にすることがむずかしいことが多い。そのため、溶解助剤を併用して溶解度を上げるのがよい。後者は、化合物を溶解する性質を持つ溶剤を利用して油/水型分散液の形にして使用する。

【0122】前者の溶解助剤には、

(a) ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコールなどフェニル置換の低級アルキルアルコール

(b) エチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキセングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの低級アルキル基からなる脂肪族ポリアルコール類

(c) エタノールアミン、トリエタノールアミン、ペンタノールアミンなどのアルカノールアミン類

(d) メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチルヘキシルアルコールなどの脂肪族アルコール類

(e) アセトン、メチルセロソルブ、セロソルブ、メチルエチルケトンなどの水溶性低分子有機溶剤類(ただし、当然ながら(d)、(e)に属する溶剤は、支持体に悪影響を及ぼす量であってはならない。しかし、支持体をやや膨潤させる程度の量は、本願化合物の取り込みを促進して好都合である。)

【0123】溶剤とは言えないが、若干量の界面活性剤を添加することによっておそらくミセル形成による可溶化によっても溶解度を高くすることができる。その様な目的で

(f) ポリエチレングリコールニルフェニルエーテル($n=10\sim100$)、ポリエチレン/プロピレングリコール(プルロニックスなど)などのノニオニック界面活性剤

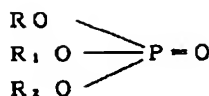
(g) ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダなどのアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、ステアリン酸ソーダ、パルミチン酸ソーダ、ラウリル酸ソーダなどのカルボン酸塩で代表されるアニオニック界面活性剤

(h) 4級アンモニウム、ピリジニウム、ホスホニウム型の各種カチオン界面活性剤。また、本願化合物を分散液の状態にして処理するためには、分散媒として下記高沸点の溶媒を用いる。すなわち、下記の一般式(P)で表わされるリン酸エステル化合物

一般式(P)

【0124】

【化67】



【0125】(R、R₁、R₂はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、それぞれは同一であっても、異っていてもよい。)例えば、トリクレジルフォスフェート、またはジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジメトオキシエチルフタレート、グリセロールトリアセテート、*o*-、または*p*-トルエンエチルスルホンアミド、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレートなどの化合物があげられる。化合物をこれらの有機溶剤に溶解し、必要に応じてプロパノール、エタノール、酢酸エチルなどの溶解助剤を加え、さらに

(f)(g)(h)に示したような適当な界面活性剤を用いて油滴/水型分散液を作る。

【0126】上記の均質水溶液や分散液には、後述する防菌剤、防かび剤、pH調節剤、pH緩衝剤、ホルムアルデヒドあるいはそのプレカーサー、蛍光増白剤、水切り用界面活性剤、画像堅牢化剤などが添加される。上述の各種溶解助剤、分散助剤は、単独で用いることも、また併用することもできる。また、均質液相型と分散液型の中間的つまり(a)～(h)の中から適当な組合せで一層の高濃度液を作ることもできる。したがって(a)～(h)の助剤の添加量は、化合物の性質により、適当量が選ばれる。すなわち、水に対し(a)～(e)は0.1～300%、好ましくは(a)0.2～5%、(b)0.3～200%、(c)0.3～100%、(d)と(e)は0.2～150%、(f)(g)(h)は0.1～10%、高沸点溶剤は0.5～200%が望ましい。化合物の濃度も濃いほど良いが、性質によって変わる。一般に液浴1リットル当り(A)または(B)または(C)または(D)各々が0.2～100g、好ましくは0.5～20gが望ましい。100g/リットルというような濃厚液の場合には、浸液処理の代わりに、塗り付け処理を行うのが好都合である。

【0127】本発明における(A)(B)(C)(D)の添加量がこれより少ない場合、劣化防止効果が十分に発揮されず、また添加量が増すと劣化防止効果は徐々に大きくなるが、添加量がある限度を越えると劣化防止効果が低下するのみならず、特に(C)は相溶性の限度を越え、白濁し、かつ製品表面にブリードしてくるため、上記の添加量以上に添加することは適切ではない。本願化合物の処理浴の時間は、設計された処理工程のスケジュールに合わせて行われる。つまり、本願を迅速処理型のカラー印画紙処理(例えば富士写真フィルムのCP25Q、CP40FA、CP43FA)に適用する場合は、最終リンス工程に合わせて60ないし80秒で行わ

れる。カラーネガフィルムのCN-16処理に適用する場合は、画像安定浴の時間60秒で行われる。

【0128】また、カラー印画紙や黑白フィルムの中には、非節水型の水洗工程の後、乾燥工程に入り、安定浴に類する液浴工程を持たない処理もある。このような処理に対しては、上記したような組成の本願液浴工程を設けるのがよい。液浴の長さは、その対象処理の設計工程と調和が取れるように選ぶのがよく、一般に10秒～5分程度、好ましくは20秒から1分程度である。例えば、マイクロフィルムの処理工程に適用する場合、水洗工程が3タンクのプロセサーであるならば、最終水洗胆区を本発明の液浴工程に切り替えて2タンク水洗処理プラスベース安定化浴とするのがよい。本願を濃厚液の塗り付け処理の態様で行う場合にも、上述に拘らず、処理工程時間は1から2秒の塗り付け時間となることはいうまでもない。

【0129】本発明の化合物を拡散浸透させる方法として、まず処理浴に添加する方法が挙げられる。拡散浸透のためには処理浴の液に対する溶解性が高いことが望ましいため、例えば(A-44)、(A-45)、(A-46)、(B-I-31)、(B-I-32)、(C-9)、(C-10)、(D-I-8)、(D-I-43)、(D-I-62)、(D-I-63)、(D-I-64)等の水溶性の化合物が処理浴への添加において好ましい。ここで処理浴とは(ア)発色現像浴、(イ)黑白現像浴、(ウ)漂白浴、(エ)定着浴、(オ)漂白定着浴、(カ)水洗浴、(キ)安定浴、(ク)前硬膜浴、(ケ)各種促進浴等を指す。(ア)～(ケ)に用いる処理液の組成をハロゲン化銀カラー写真感光材料の場合を例に挙げて次に示す。

【0130】(ア)に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N、N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-トルエンスルホン酸塩が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0131】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドラジン類、フェニルセミカルバジ

ド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン（1，4-ジアザビスクロ〔2，2，2〕オクタン）類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1，1-ジホスホン酸、ニトリローN，N，N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N，N，N'，N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ（o-ヒドロキシフェニル酢酸）及びそれらの塩を代表例として上げることができる。

【0132】また反転処理を実施する場合は通常黒白現像を行ってから発色現像する。この（イ）に用いる黒白現像液には、ヒドロキノンのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0133】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にに行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄（III）、コバルト（III）、クロム（VI）、銅（II）などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄（III）もしくはコバルト（III）の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、

1，3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄（III）錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄

（III）錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5～8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

【0134】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3，893，858号、西独特許第1，290，812号、特開昭53-95，630号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17，129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物；特開昭50-140，129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3，706，561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-16，235号に記載の沃化物塩；西独特許第2，748，430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3，893，858号、西独特許第1，290，812号、特開昭53-95，630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4，552，834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0135】定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、スルフィン酸類あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers第64巻、P. 248-253

(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。

【0136】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特願昭61-131、632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8、542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0137】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8、543号、58-14、834号、60-220、345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。本発明の好ましい使用形態は、上記の節水型水洗浴（リンス浴と呼ばれる）や安定浴のいずれかに適用する場合である。あるいは、これらの浴に続いて第2リンスまたは安定浴とする場合である。上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

【0138】ハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14,850号及び同15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135,628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。また、ハロゲン化銀カラー感光材料には、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良

い。典型的な化合物は特開昭56-64,339号、同57-144,547号、および同58-115,438号等記載されている。本発明における各種処理液は10℃-50℃において使用される。通常は33℃-38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆に低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

【0139】次に（添加法D）について説明する。これは、処理工程の終了した写真感光材料を劣化防止剤

(A)～(D)を溶解した浴に浸漬し、これらを支持体中に取り込ませる方法である。この方法の特徴は、処理後保存中の写真感光材料についても、新たに劣化防止剤を添加できる点にある。本発明における浸漬溶液は10℃-50℃において使用される。通常は33℃-38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し浸漬時間を短縮したり、逆に低温にして画質の向上や溶液の安定性の改良を達成することができる。本発明では、劣化防止剤(A)～(D)をそれぞれ単独で用いても良く、またこれらの2種以上を併用しても良い。添加量は、いずれの場合も、総量が0.02～2重量部になるように溶解することが望ましい。

【0140】本発明における(A)(B)(C)(D)の添加量がこれより少ない場合劣化防止効果が十分に発揮されず、又添加量が増すと劣化防止効果は徐々に大きくなるが、添加量がある限度を超えると劣化防止効果が低下するのみならず、相溶性の限度を越え、白濁し、かつ製品表面にブリードしてくるため、上記の添加量以上に添加することは適切ではない。次に浸漬時間とその後の乾燥条件について説明する。浸漬時間は1分～120分の範囲が好ましく、さらに好ましくは1分～60分の間が望ましい。浸漬時間が上記より短時間では劣化防止剤が十分に支持体に対して浸透し得ないし、またこれより長時間でも平衡に達するために、支持体中の劣化防止剤濃度はほとんど変わらない。乾燥条件は支持体中の浸漬液成分が除去しうる程度には過酷であるべきだが、支持体の劣化をもたらさない程度に穏やかでなければならない。従って乾燥温度は40～120℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは60～120℃が望ましい。乾燥時間は1分～120分の範囲が好ましく、さらに好ましくは1分～60分の間が望ましい。

【0141】次に浸漬液について説明する。支持体に対して浸透性のよい浸漬液として、非水系の溶媒、または、非水系溶媒および水の混合溶媒が考えられる。非水系溶媒としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の炭素数1～8のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、クロ

ロホルム、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素、他にセロソルブ、メチルセロソルブ等があげられ

- | | |
|---------------------------------|----------|
| (1) 炭素数1~8のアルコール類 | 10~17重量% |
| (2) アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類 | 10~17重量% |
| (3) クロロホルム、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素 | 0~10重量% |
| (4) セロソルブ、メチルセロソルブ | 0~20重量% |
| (5) 水 | 0~50重量% |

非水系の溶媒に選択には、これらの溶媒の支持体に対する浸透性、及び劣化防止剤の溶解性が考慮されるが、望

イソプロピルアルコール
水
または
アセトン
水

をあげることができる。

【0142】また溶液中には必要に応じて可塑剤等の添加剤を加えることもできる。支持体に用いられている可塑剤を添加することによって、支持体から浸漬液への可塑剤の溶出を防止することができ、浸漬後の収縮及びカールを防ぐ効果がある。この可塑剤の一般的なものとしては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、トリフェニルホスフェート、ジメトオキシエチルフタレート、グリセロールトリアセテート、 α -、または β -トルエンエチルスルホンアミド、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート等があげられる。可塑剤の添加量としては該可塑剤の浸漬溶媒に対する飽和量が望ましい。例えば、イソプロピルアルコールの50重量%水溶液に対してトリフェニルホスフェートの場合、7重量%である。これらの溶液中に劣化防止剤を添加してゆく。拡散浸透のためには処理浴の液に対する溶解性が高いことが望ましいため、例えば(A-44)、(A-45)、(A-46)、(B-I-31)、(B-I-32)、(C-9)、(C-10)、(D-I-8)、(D-I-43)、(D-I-62)、(D-I-63)、(D-I-64)等の水溶性の化合物が処理浴への添加において好ましい。

【0143】以上、本発明における劣化防止剤の添加法について示したが、これらの添加法は単独で用いてもよく、また2種以上を組合せて用いても良い。またこれらの記載によって本発明が制限されることはない。

【0144】本発明のセルロースエステルフィルムを写真感光材料の支持体として用いるときのハロゲン化銀乳剤、写真感光材料について述べる。

【0145】写真感光材料には種々の親水性コロイドが用いられ、写真乳剤用および／又は他の写真構成層用のバインダーとして使用する親水性コロイドには例えばゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセ

ル。これらは1種であってもよく、また2種以上のものを併用してもよい。溶液中の溶剤組成は

- | |
|----------|
| 10~17重量% |
| 10~17重量% |
| 0~10重量% |
| 0~20重量% |
| 0~50重量% |

ましい溶媒組成の例としては、

- | |
|-------|
| 50重量% |
| 50重量% |
| 50重量% |
| 50重量% |

ルコース誘導体、寒天、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体、合成親水性コロイド、例えばポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミドまたはこれらの誘導体・部分加水分解等が挙げられる。必要に応じてこれらのコロイドの二つ以上の相溶性混合物を使用する。この中で最も一般的に用いられるのはゼラチンである。

【0146】写真乳剤層及びその他の層には、合成重合体化合物、例えばラテックス状の水分散ビニル化合物重量体、特に写真材料の寸度安定性を増大する化合物などを単独または混合（異種重合体の）で、あるいはこれらと親水性の水透過性コロイドと組合せて含ませてもよい。重合体には数多くのものがあり、例えば米国特許第2,376,005号、同2,739,137号、同2,853,457号、同3,062,674号、同3,411,911号、同3,488,708号、同3,525,620号、同3,635,715号、同3,607,290号、同3,645,740号、英国特許第1,186,699号、同1,307,373号などの中に記載されている。それらの記載の中でもアルキルアクリレート、アルキルメタアクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、スルホアルキルアクリレート、スルホアルキルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、ヒドロオキシアルキルアクリレート、ヒドロオキシアルキルメタアクリレート、アルコキシアルキルアクリレート、アルコキシメタアクリレート、スチレン、ブタジェン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、および無水イタコン酸から選ばれたコポリマーやホモポリマーが一般的に用いられる。

【0147】写真乳剤および／又はその他の写真構成層の硬膜処理は常法に従って実施できる。硬化剤の例にはたとえばホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物類、ジアセチル、シクロペンタンジオンの如きケトン化合物類、ビス（2-クロロエチル尿

素)、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、そのほか米国特許第3,288,775号、同第2,732,303号、英国特許第974,723号、同第1,167,207号などに示されるような反応性ハロゲンを含む化合物類、ジビニルスルホン、5-アセチル-1,3-ジアクリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、

【0148】そのほか米国特許第3,635,718号、同第3,232,763号、同第3,490,911号、同第3,642,486号、英国特許第994,869号などに示されているような反応性のオレフィンを持つ化合物類、N-ヒドロキシメチルフタルイミド、その他米国特許第2,732,316号、同第2,586,168号などに示されているようなN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号等々に示されているようなイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同第2,983,611号等々に示されているようなアジリジン化合物類、米国特許第2,725,294号、同第2,725,295号等々に示されているような酸誘導体類、

【0149】米国特許第3,100,704号などに示されているようなカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号などに示されているようなエポキシ化合物類、米国特許第3,321,313号、同第3,543,292号に示されているようなイソオキサゾール系化合物類、ムコクロル酸のようなハロゲノカルボキシアリド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン誘導体、N-カルバモイルピリジニウム塩類、ハロアミジニウム塩類、あるいはまた無機性硬膜剤としてクロム明バン、硫酸ジルコニウム等がある。また上記化合物の代わりにプレカーサーの形をとっているもの、たとえば、アルカリ金属ビスルファイトアルデヒド付加物、ヒダイントインのメチロール誘導体、第一級脂肪酸ニトロアルコールなどを用いてもよい。

【0150】ハロゲン化銀写真乳剤は通常水溶性銀塩(たとえば硝酸銀)溶液と水溶性ハロゲン塩(たとえば臭化カリウム)溶液とを、ゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられた。このハロゲン化銀としては塩化銀、臭化銀のほかに混合ハロゲン化銀たとえば塩臭化、ヨウ臭化、塩ヨウ臭化銀等を用いることができる。

【0151】上記の写真乳剤には感光材料の製造工程、保存中或いは処理中の感度低下やカブリの発生を防ぐために種々の化合物を添加することができる。それらの化合物は4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、3-メチル-ベンゾチアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをはじめ多くの複素環化合物、含水銀化合物、メルカプト化合物、金属塩類など極めて多くの化合物が古くから知られてい

る。

【0152】ハロゲン化銀乳剤はまた常法によって化学増感をすることができる。化学増感剤には、たとえば、塩化金酸塩、三塩化金など金化合物、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウムのような貴金属の塩類、銀塩と反応して硫化銀を形成するイオウ化合物、第1スズ塩、アミン類、その他の還元性物質などがあげられる。

【0153】写真乳剤は必要に応じ、シアニン、メロシアン、カルボシアニン等のシアニン色素類の単独もしくは組合せ使用またはそれらとスチリル染料等との組合せ使用によって分光増感や強色増感を行うことができる。写真感光材料は非感光性写真構成層中に、増白剤として、例えばスチルベン、トリアジン、オキサゾールおよびクマリン系化合物を：紫外線吸収剤として、例えばベンゾトリアゾール、チアゾリジン、桂皮酸エステル系化合物を：高吸収剤として公知の種々の写真用フィルター染料を含有してもよい。

【0154】必要に応じて他のスベリ剤もしくは接着防止剤として、例えば米国特許第2732305号、同4042399号、同3121060号および英国特許第14466304号に記載されているような脂肪酸のアミド又はエステルおよびポリエステルを、又英国特許第1,320,564号、同1,320,565号、英国特許第3,121,060号に記載されているような水不溶性物質および米国特許第3,617,286号に記載されているような界面活性物質を含むことができる。

【0155】写真感光材料は写真乳剤層をはじめとする写真構成層へ、特に写真感材の最も外側に設けられた帯電防止層へ、帯電防止剤として、例えば米国特許第2,725,297号、同2,972,535号、同2,972,536号、同2,972,537号、同2,972,538号、同3,033,679号、同3,072,484号、同3,262,807号、同3,525,621号、同3,615,531号、同3,630,743号、同3,653,906号、同3,655,384号、同3,655,386号、および英国特許第1,222,154号、同1,235,075号に記載されているような親水性ポリマーを、例えば米国特許第2,973,263号、同2,976,148号に記載されているような疎水性ポリマーを、例えば米国特許第2,584,362号、同第2,591,590号に記載されているようなビグアニド化合物を、

【0156】例えば米国特許第2,639,234号、同2,649,372号、同3,201,251号、同3,457,076号に記載されているようなスルホン酸型アニオン化合物を、例えば米国特許第3,317,344号、同3,514,291号に記載されているようなリン酸エステルと第4級アンモニウム塩類を、例えば米国特許第2,882,157号、同2,982,6

51号、同3、399、995号、同3、549、369号、同3、564、043号に記載されているようなカチオン性化合物を、例えば米国特許第3、625、695号などに記載されているようなノニオン性化合物を、例えば米国特許第3、736、268号などに記載されているような両性化合物を、例えば米国特許第2、647、836号などに記載されているような錯化合物を、例えば米国特許第2、717、834号、同3、655、387号などに記載されているような有機塩類を含むことができる。

【0157】本発明のセルロースエステルフィルムは黒白、カラーを問わずあらゆる種類の写真感光材料の支持体に適用できる。ハロゲン化銀乳剤はオルソ乳剤、パンクロ乳剤、赤外線用乳剤、X線その他の不可視光記録用乳剤、カラー写真用乳剤、例えば色形成カプラーを含む乳剤、染料現像薬を含む乳剤、漂白され得る染料を含有する乳剤等の種々のハロゲン化銀写真乳剤を包含する。

【0158】カラー写真用乳剤には2当量もしくは4当量の色形成カプラーを含有してもよい。例えばベンゾイルアセトアニリド系あるいはピバロイルアセトアニリド系のごとき開鎖型ケトメチレン黄色形成カプラー、ピラゾロン系あるいはインダゾロン系のこどもマゼンタ色形成カプラー、フェノール系あるいはナフトール系のごときシアン形成カプラーが好ましく用いられる。例えば特公昭48-18256号記載の一般式〔I〕で表わされる黄色カプラー、特公昭48-38416号記載のマゼンタカプラー、特開昭48-42732号記載のシアンカプラー、米国特許第2、428、054号、同2、449、966号、同2、455、170号、同2、600、788号、同2、983、608号、同3、148、062号等に記載のカラードカプラー、米国特許第3、227、554号記載の離脱抑制型カプラー等を用いることができる。

【0159】以下に評価法について説明する。

(1) 耐折強度の測定

MIT耐揉疲試験機((株)東洋精機製作所製)を用いてISO8776-1988の規格に従って折り曲げによって切断するまでの往復回数を測定した。

(2) ブリードアウトの評価

25cc秤量びんに5ccのエーテルを入れ、フィルムで覆い、ガラス板を上にかぶせて密閉し、2、4、8分間放置した後とりはずし、25℃、60%RHに30分放置した後、可塑剤のブリードアウトの状態を目視で測定した。

◎：ブリードアウトは全くない

○：ブリードアウトはほとんどなし

△：ブリードアウトが目立つ

×：ブリードアウトが全面に見られる

(3) 劣化防止効果の評価(粘度保持率の測定)

試料2.0gを15ml容のガラス容器に入れ、90℃、

相対湿度100%条件下で24時間調湿後、容器を密封して90℃、相対湿度100%条件下で240時間湿熱処理を行なう。このようにして劣化させた写真感材の支持体では、主にポリマーの主鎖切断、側鎖の切断がおこっている。この程度を粘度を測定することで評価した。粘度測定は次のような方法で行った。即ち、上記手法にて劣化させた試料をタン白質分解酵素(ビオブラーゼSP4：ナガセ生化学工業(株))の1%水溶液に室温で一晩浸漬し、よく水洗して乳剤層を除去する。この後40℃のメタノール浴に30分間浸漬する。これを4回くり返してリンスし試料に含有される低分子量分解物を除去する。この後50℃15時間真空乾燥し、残留メタノールを揮発させる。

【0160】リンス及び乾燥操作後得られた絶乾試料を1g/100mlの濃度のトリフルオロ酢酸溶液とする。溶液は測定前まで5℃で冷蔵保存し、0.5μm孔径のPTFEフィルター(ミレックスLS、ミリポア)でろ過後、溶液の相対粘度を測定する。すなわち、約10mlの溶液をウペローデ粘度計(30℃の水に対する流下時間が約30秒のもの)に入れ、流下時間を測定する。試料溶液について得られた流下時間をトリフルオロ酢酸溶媒のみについて測定して得られた流下時間で除し、溶媒の流下時間に対する溶液の流下時間の比を得る。これが相対粘度であり、試料の重合度に対応する値である。

【0161】劣化防止効果の評価は、湿熱処理後の試料の{(相対粘度)-1}、すなわち比粘度を、湿熱処理前の試料の{(相対粘度)-1}、すなわち比粘度で除して得られた、処理前に対する処理後の比粘度の比を百分率で表す。これを粘度保持率(%)と定義し、試料の重合度低下の指標とする。すなわち、粘度保持率(%)が100に近いほど重合度は湿熱処理によっても低下していないことを示し、劣化防止効果が大きいことを表す。本評価法は実際の保存条件より著しく過酷なものであるが、これによって実際の保存条件での劣化防止効果について短時間で評価することができる。また重合度低下の指標であるということは、フィルムの重要な物性(耐折強度、引裂強度等)の低下の指標であることに対応しており、粘度保持率(%)が100に近いほどフィルム物性の低下も生じにくいことを示している。

【0162】

【実施例】

実施例1. アセチルセルロース(酢化度60.8、重合度262)をメチレンクロライド82重量部とメタノール15重量部とn-ブタノール3重量部とからなる混合溶媒に攪拌しながら溶解し、15重量%の溶液とした。これに表1に記載の可塑剤をアセチルセルロース100重量部に対して表1の処方で混合し、溶液を金属支持体上に流延し、135μ厚さのフィルムを得た。次いで下に示す塗布液を35cc/m²塗布し、90℃、3分間乾燥してバックグ層を形成した。

【0163】

(塗布液)

・カーボンブラック (一次粒径の平均粒径 $20\text{ m}\mu$)	9.6部
・ハイドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート	
ヘキサヒドロフタル酸 38モル%	20部
ヒドロキシプロピル基 8モル%	
メトキシ基 16モル%	
・アセトン	600部
・メチルセロソルブ	150部
・メタノール	200部

【0164】得られたバックング層の反対側に下塗り層 多層カラー感光材料を作成した。
を設け、その上に下記に示すような組成の各層よりなる

第1層：青感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (沃化銀：0.2モル%)

.....	塗布銀量	1.0 g/m^2
増感色素(I)	銀1モルに対して	3×10^{-4} モル
カプラーEX-1	銀1モルに対して	2×10^{-1} モル
カプラーEX-2	銀1モルに対して	2×10^{-1} モル

【0165】

第2層：中間層

2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層

.....	ゼラチン	0.5 g/m^2
-------	------	--------------------

第3層：赤感乳剤層

塩臭化銀乳剤 (臭化銀：30モル%)

.....	塗布銀量	0.5 g/m^2
増感色素(II)	銀1モルに対して	6×10^{-5} モル
カプラーEX-3	銀1モルに対して	1×10^{-1} モル
カプラーEX-4	銀1モルに対して	4×10^{-1} モル

【0166】

第4層：中間層

第2層と同じ

第5層：緑感乳剤層

塩臭化銀乳剤

.....	塗布銀量	500g
増感色素(III)	銀1モルに対して	0.5×10^{-3} モル
カプラーEX-3	銀1モルに対して	2×10^{-1} モル

【0167】

第6層：緑感乳剤層

塩臭化銀乳剤

.....	塗布銀量	200 mg/m^2
増感色素(III)	銀1モルに対して	1.0×10^{-3} モル
カプラーEX-5	銀1モルに対して	2×10^{-1} モル

第7層：保護層

ゼラチン

.....		0.7 g/m^2
-------	--	--------------------

使用した増感色素、カプラーは以下の通りである。

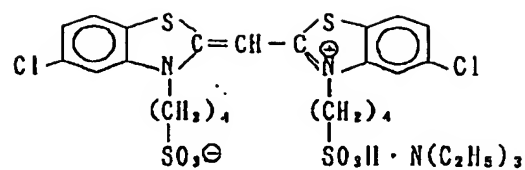
【化68】

【0168】

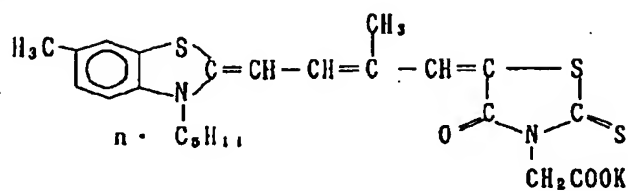
133

134

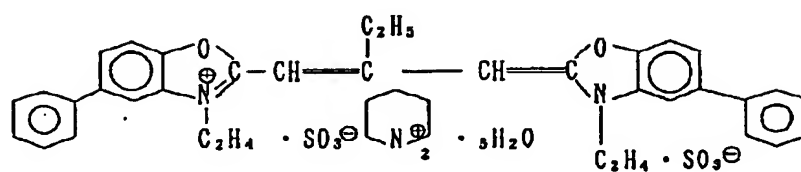
増感色素 (I)



増感色素 (II)



増感色素 (III)



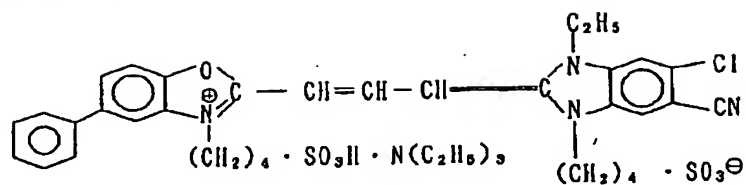
【0169】

【化69】

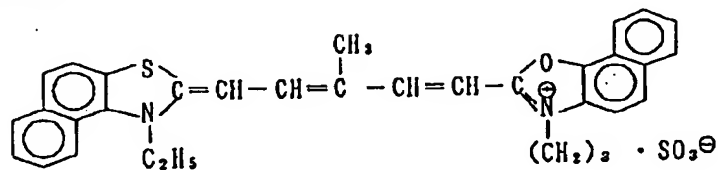
135

136

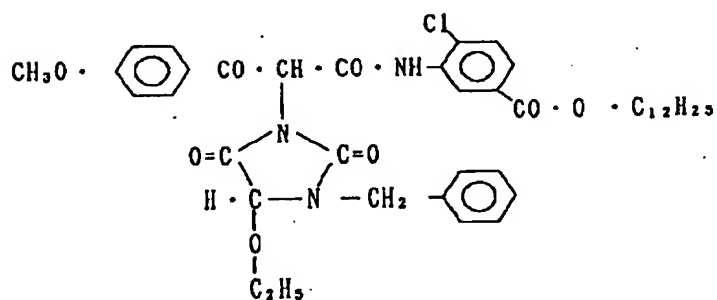
増感色素 (IV)



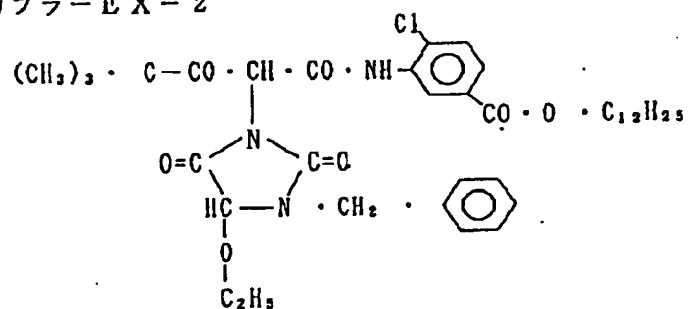
増感色素 (V)



カプラー EX-1



カプラー EX-2



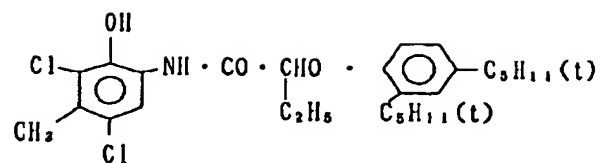
【0170】

40 【化70】

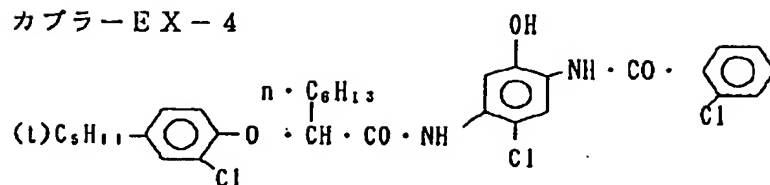
137

138

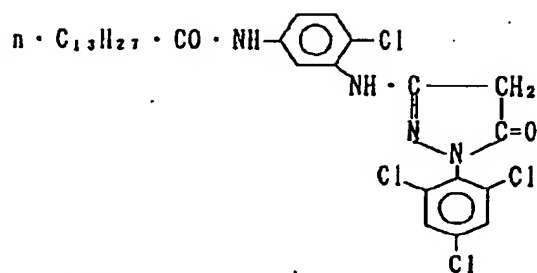
カブラー EX-3



カブラー EX-4



カブラー EX-5



【0171】得られた試料を一週間経時させた後35mm
巾に裁断し、穿孔し、400 フィルムのロール状フィルム
を得た。得られたフィルムを評価し、その結果を表に示
す。耐折強度は80回以上、ブリードアウトは0以上が

実用範囲である。

【0172】

【表1】

表 1.

添加物	試料No.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
トリフェニルホスフェート	10	16	16	16	16	16	16	16	16	16
ビフェニルジフェニルホスフェート	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-1	0	0	1	1	0.5	0.5	0	0	0	0
D-I-8	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
D-I-12	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
D-I-23	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
D-I-1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
D-I-5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
D-I-65	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
D-VI-13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
耐折強度 (回)	66	110	110	110	110	110	110	110	110	110
ブリードアウト	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
粘度保持率 (%)	35	28	29	91	86	78	84	92	90	93
本発明との関係	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明

【0173】実施例2

アセチルセルロース (酢化度60.8%、重合度262)

100重量部

トリフェニルホスフェート

16 "

P-1

1 "

メチレンクロライド

290 "

n-ブタノール

20 "

メタノール

40 "

【0174】上記の組成の原料から得られたドープを有効長6mのバンド流延機を用いて乾燥膜厚が135 μ mになるように流延した。バンドの表面温度は5℃とし、流延後60～130℃の温度で乾燥し、巻きとった。上記支持体の上に、下びき層とバック層を塗設した。本実施例ではこの一方もしくは、両方に劣化防止剤(A)～

セルロースジアセテート

ゼラチン

ホルムアルデヒド

クエン酸ジエチル

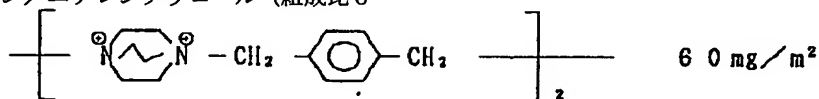
サリチル酸

劣化防止剤(表2)

(A)～(D)の総量

また、比較例として、上記組成から劣化防止剤を除いた組成を同様の方法で塗布した。

【0176】(バック層)バック第1層として下びき層の反対側に下記塗布量となるように、メタノール/アセトン/ジクロロメタン/エチレングリコール(組成比6



2Cl[⊖]

60mg/m²

【0178】この上に、バック第2層として、下記塗布量となるようにアセトン/メタノール(組成比85/

セルロースジアセテート

コロイダルシリカ

劣化防止剤(表2)

(A)～(D)の総量

また比較例として上記組成から劣化防止剤を除いた組成を同様の方法で塗布した。これらをまとめて表2に示した。

(D)を添加した。

【0175】(下びき層)下記塗布量になるように、アセトン/メタノール/ジクロロメタン/水(組成比70/20/10/2(溶積比))を塗布溶剤に用いて、スライドビードコーターにより塗設した。

0.1mg/m²

50mg/m²

3.9mg/m²

26mg/m²

15mg/m²

600mg/m²

/2/2/0.5(溶積比))を塗布溶剤に用いてスライドビードコーターで塗設した。

【0177】

【化71】

15(溶積比))を塗布溶剤に用いて、ワイヤーバーコーターで塗布した。

200mg/m²

13.5mg/m²

500mg/m²

【0179】

【表2】

表 2.

No.	劣化防止剤		MIT耐折 (回)	エーテルテスト	粘度保持 率(%)	本発明と の関係
	下塗層 (mg/m ²)	ハック層 (mg/m ²)				
1	D-1-8 600	D-1 500 (M ₄ , M ₅ =Na)	120	○	87	本発明
2	D-1-7 400 C-8 200	なし	120	○	85	"
3	なし	A-7 100 B-11-1 100 C-6 100 D-1-12 200	120	○	84	"
4	A-6 300 B-1-3 300	C-5 300 D-1-31 300	120	○	86	"
5	D-1-5 500	D-1-5 500	120	○	88	"
6	D-1-65 500	D-1-65 500	120	○	90	"
7	D-VIII-13 500	D-VIII-13 500	120	○	89	"
8	なし	なし	120	○	44	比較例

【0180】感光層の作成：次に得られた下塗層の上に感光層を設けた。

(乳剤の調製) 以下の方法により表面潜像型乳剤を調製した。

溶液I 75℃

不活性ゼラチン

24g

蒸留水

900ミリリットル

KBr

4g

10%磷酸水溶液

2ミリリットル

ベンゼンスルフィン酸ソーダ

5×10⁻²モル

2-メルカプト3, 4-メチルチアゾール

2.5×10⁻³g

溶液II 35℃

硝酸銀

170g

蒸留水を加えて

1000ミリリットル

溶液III 35℃

KBr

230g

蒸留水を加えて

1000ミリリットル

溶液IV 室温

ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム

3.0g

蒸留水を加えて

100ミリリットル

良く攪拌した溶液Iに溶液IIと溶液IIIとを同時に45分間にわたって添加し、溶液IIと全量添加し終った時点で最終的に平均粒径が0.28μmの立方体単分散乳剤を得た。

【0181】この時、溶液IIIの添加速度は溶液IIの添加に対して、混合容器中のpAg値が常に7.50になるように調節しながら添加した。なお、溶液IVはII液の添加開始7分後から5分間にわたって添加した。溶液IIの添加終了後、引続き沈降法により水洗・脱塩後、不活

<AH-1>

ゼラチン

1.7g/m²

重合体媒染剤(下記)

167.8mg/m²

染料Em (")

72.4mg/m²

染料Fm (")

68.5mg/m²

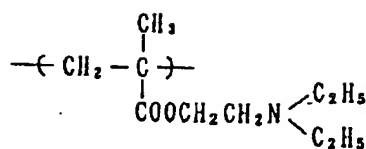
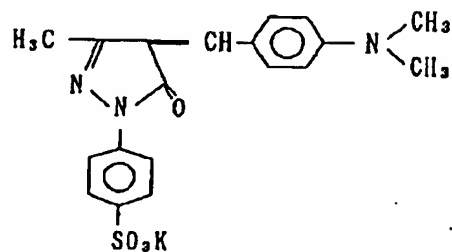
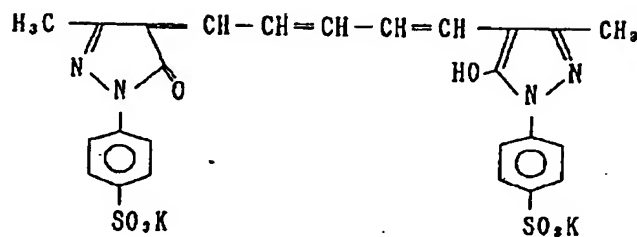
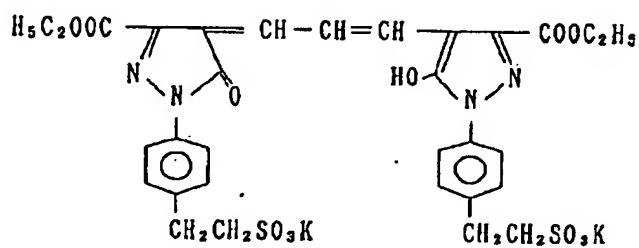
性ゼラチン100gを含む水溶液に分散させた。この乳剤に銀1モル当りチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸4水塩とをそれぞれ34mgずつ添加し、pH、pAg値をそれぞれ7.0と8.9(40℃)に調節してから、75℃で60分間化学増感処理を行い、表面潜像型ハロゲン化銀乳剤を得た。前記支持体の上に、比較用のアンチハレーション(AH)層、AH-1、乳剤層および保護層を順次塗布した。

染料G_m (")68.5 mg/m²

【0182】

重合体媒染剤

【化72】

染料E_m染料F_m染料G_m

【0183】

40

<乳剤層>

ハロゲン化銀乳剤 (銀量として)

1700 mg/m²下記増感色素A_m

238 "

5-メチルベンゾトリアゾール

4.1 "

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

5 "

1,3-ジビニルスルホニル-2-プロパノール

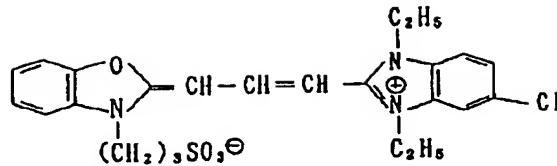
56 "

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

35 "

【0184】

【化73】

増感色素 A_m

【0185】

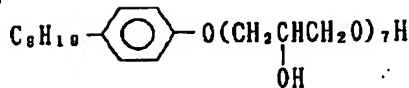
10

<保護層>

不活性ゼラチン	1300 mg/m ²
コロイダルシリカ	249 "
流動パラフィン	60 "
硫酸バリウムストロンチウム (平均粒径 1.5 μm)	32 "
プロキセル	4.3 "
N-パーフルオロオクタンシルホニル-N-プロピルグリシン	
カリウム塩	5.0 "
1,3-ジビニルシルホニル-2-プロパノール	56 "
下記化合物	15 "

【0186】

【化74】



露光した後、いずれも同様の方法で下記手法に従って現像処理を行った。現像は米国 Allen Products 社製 F-10 深タンク自動現像機で市販のマイクロフィルム用汎用処理液 (米国、FR Chemicals 社製 FR-537 現像液) を用いて次の条件で行った。

【0188】

【表3】

【0187】現像処理

このようにして作成した写真感材をいずれも一定条件で

表 3

工 程	処 理 液	温 度	時 間
1. 現 像	FR-537 (1:3)	43℃	15 sec
2. 水 洗	流 水	"	"
3. 定 着	FR-535 (1:3)	"	"
4. 水 洗	スプレー	"	"
5. 乾 燥	熱 風	—	—

【0189】現像処理を行ったサンプルについて (実施例1) の方法と全く同様にして、を評価した。これらの結果を表2に示した。このように、本発明の劣化防止剤を下びき層あるいはバック層の少くとも1層に添加することにより、著しい劣化防止効果が得られた。

【0190】実施例3

表1の試料No. 3の処方のドーブを調整し、実施例1と同様にして、製膜、下塗り、及びバック層、感光性

劣化防止剤 (表4)
(A) ~ (D) の総量)

ホルマリン (3.7%溶液)
ヘキシレングリコール

20 g (または0)

7.5 ml

130 g

乳剤層を設けた。このようにして作成した写真感材をいずれも一定条件で露光した後、いずれも同じ条件で下記手法に従って現像処理を行った。現像処理は実施例1と同様にして、ECP-2A処理処方 (表2) に準じた処理工程仕様に従って現像した。但し、安定浴は以下の液を調製し、38℃で40秒処理を行った。

【0191】

149

150

イソプロパノール
水
ポリオキシエチレン-P-モノフェニルエーテル
(平均重合度10)
エチレンジアミン4酢酸2-ナトリウム塩

400 g
400 g
1.0 g
0.05 g

安定浴の調合に当っては、まず劣化防止剤(A)、
(B)、(C)、(D)を十分に混合し、これにイソプロパノール、ヘキシレングリコール及びノニオン活性剤を加えて攪拌し、最後に攪拌したまま残りの成分を添加した。現像時の現像機およびラインスピードは実施例1と同じ条件で行った。

【0192】劣化防止効果の評価

実施例1と同じ方法で評価を行った。結果を表4に示した。

【0193】

【表4】

表 4.

No.	劣化防止剤	粘度保持率(%)	本発明との関係
1	D-I-8	90	本発明
2	D-I-12	83	"
3	D-I-4	83	"
4	D-I-1	81	"
5	D-I-5	87	"
6	D-I-65	91	"
7	D-Ⅷ-13	89	"
8	なし	29	比較例

劣化防止剤 (表5)
((A) ~ (D) の総量)

イソプロパノール
水
ポリオキシエチレン-P-モノフェニルエーテル
(平均重合度10)

20 g (または0 g)

400 g
400 g
1.0 g

写真感光材料の浸漬は、この溶液を38℃に加温した後、5分間浸漬することによって行った。この後、これを60℃で30分間乾燥した。

【0196】実施例1に従って評価した。結果を表5に

【0194】このように、現像処理中に処理液中から劣化防止剤を支持体中に拡散させることによっても十分な劣化防止効果が得られることが明らかとなった。

【0195】実施例4

実施例3と同様にしてハロゲン化銀感光材料を作成し、実施例2と同様の現像処理を行った。全処理工程を終了した後、劣化防止剤を含んだ溶液中に現像処理まで終わった写真感光材料を浸漬することで支持体中に、劣化防止剤を拡散させ、その効果を得ようとした。下記組成の劣化防止浴を調製した。

示した。

【0197】

【表5】

表 6 .

No.	劣化防止剤	粘度保持率(%)	本発明との関係
1	D-I-8 20g	89	本発明
2	A-44 10g B-I-31 5g C-9 5g	85	"
3	D-2 ^{*)} 10g A-46 10g	82	"
4	D-I-6 20g	87	"
5	D-I-5 20g	84	"
6	D-I-65 20g	88	"
7	D-VIII-13 20g	81	"
8	なし	27	比較例

*) M₄, M₅ = Na

【0198】このように、現像処理まで終了した写真感材に於ても、このような劣化防止剤の浸漬を行い、支持体中に劣化防止剤を取り込ませることで、有効な劣化防止効果が得られることが判った。

【0199】

【発明の効果】セルロースアセテートフィルムの欠点であった機械強度の弱さ、可塑剤のしみ出し等の問題を解決するために従来から種々の可塑剤が検討され、特にトリフェニルホスフェートは難燃性にも優れるため、広く用いられている。ところが更に強度を改良するために、増量すると、ブリードアウトや保存安定性が著しく悪化する。本発明の一般式(1)で表わされる化合物を用いる

ことによりブリードアウトを防止することができ、又、本発明の劣化防止剤(A)過酸化分解剤、(B)ラジカル連鎖禁止剤、(C)金属不活性化剤、(D)酸捕獲剤の少くとも1種類を(1)ドープ中に添加して製膜する。(2)下びき層、バック層の少くとも1層に添加する。(3)現像処理時に処理液中に添加し、ここから支持体中に取り込ませる。(4)現像処理の後った写真感材を劣化防止剤の入った浴に浸漬し、支持体中に取り込ませる。のいずれか少くとも1つの処理を行うことにより、経時安定性が不足していた。これらのセルロースアセテートの安定性を著しく向上させることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 品川 幸雄
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内